

Contributo para a minimização do consumo energético numa ETAR: estudo do efeito de diferentes proporções de lamas primárias e ativadas no processo de digestão anaeróbia

-O estudo de caso da ETAR do Seixal-

Nuno Filipe Pereira Pinto

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientador: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Coorientador: Engenheiro José Filipe de Almeida Aguiar Pacheco

Ana Rita Martins de Carvalho – Mestre em Engenharia do Ambiente.

Juri:

Presidente: Doutor António José Guerreiro de Brito, Professor associado com agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Doutora Rita do Amaral Fragoso, Professora auxiliar convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

(2015)

Agradecimentos

À Professora Doutora Elizabeth de Almeida Duarte, orientadora deste trabalho, o meus sincero obrigado, por todo o apoio e carinho manifestado ao longo do meu percurso académico, pela disponibilidade, interesse, conselhos, conhecimentos, sugestões e pela presença constante durante a elaboração desta dissertação.

À Engenheira Ana Rita Carvalho, co-orientadora deste trabalho, pelo incansável esforço, empenho, conselhos, conhecimentos, sugestões e pela paciência inesgotável durante todo o trabalho desta dissertação.

Ao Engenheiro José Pacheco, co-orientador deste trabalho, por toda a disponibilidade demonstrada e sugestões ao longo desta dissertação.

À SIMARSUL, o meu mais sincero agradecimento por me terem aberto as portas da ETAR do Seixal, sem ela não seria possível a realização desta dissertação.

Ao Artur Saraiva, por ter estado presente ao longo da realização desta dissertação.

Ao Engenheiro Domingos Figueiredo e Engenheiro Miguel Martins pela ajuda prestada na realização de trabalhos laboratoriais.

À minha namorada, Maria Clara Caldeira, por todo o apoio, acompanhamento e incentivo dado ao longo desta dissertação.

À minha família, por me terem proporcionado todas as condições necessárias ao êxito do meu percurso académico.

Aos meus amigos de sempre, que me acompanharam em todas as etapas importantes do meu percurso académico.

Resumo

O crescimento exponencial da população humana e consequentemente as pressões associadas às atividades humanas têm provocado mudanças drásticas na biosfera, podendo levar a uma transformação irreversível na qualidade de vida do nosso planeta. Ao longo dos anos, a preocupação com a qualidade e quantidade de água potável e de metodologias de tratamento de águas e águas residuais tem vindo a aumentar, tornando-se o principal foco de investigação.

O objetivo deste estudo foi avaliar a introdução de diferentes misturas de alimentação num reator anaeróbio, como estratégia para aumentar a produção de biogás. Foram realizados quatro ensaios, utilizando diferentes proporções de lama primária (LP) e lama ativada (LA) no processo de digestão anaeróbia (DA), nomeadamente, $T_0 = \text{LP:LA (100:00)}$; $T_1 = \text{LP:LA (80:20)}$; $T_2 = \text{LP:LA (60:40)}$; $T_3 = \text{LP:LA (40:60)}$, v:v. Os resultados sugerem que aumentando a proporção de LP na mistura de alimentação, aumentamos o potencial energético (55% para T_0 , 42% para T_1 e 32% para T_2). Considerando que a maioria das ETAR funcionam no regime T_3 , este estudo constitui uma ferramenta para otimizar a gestão dos fluxos de lama que alimentam os reatores anaeróbios, rentabilizando a energia produzida, reduzindo os custos energéticos associados ao funcionamento das ETAR.

Palavras chave: consumo energético, lama primária, lama ativada, digestão anaeróbia, biogás, potencial energético.

Abstract

Human population exponential growth and the pressures associated with human activities have caused drastic changes in the biosphere, leading to irreversible transformation in the life quality of our planet. Over the years, concerns about the quality and quantity of potable water and water and wastewater treatment methodologies have increased, making it the main focus of research.

The main goal of this thesis is to study the minimization of the WWTP energy consumption, using different ratios of primary sludge and waste activated sludge (PS:WAS) as input in anaerobic digestion (AD). The impact of each proportion - $T_0 = 100:00$; $T_1 = 80:20$; $T_2 = 60:40$; $T_3 = 40:60$, v:v – was analyzed in terms of biogas production and correspondent energy potential generated, as well as the main physicochemical characteristics and operational parameters of the anaerobic digestion process.

Results show that increasing the PS proportion in the feeding mixtures, leads to an increase in the potential energy produced (55% for T_0 ; 42% for T_1 ; 32% for T_2). Considering that most WWTP work on T_3 , this study provides a tool to optimize the sludge streams management as AD feeding, increasing the production of energy and decreasing the energetic costs associated to the WWTP.

Keywords: Energy consumption, primary sludge, waste activated sludge, anaerobic digestion, biogas, energetic potential.

Extended Abstract

Human population exponential growth and the pressures associated with human activities have caused drastic changes in the biosphere, which can lead to an irreversible transformation in the life quality of our planet. Over the years, concerns about the quality and quantity of potable water and water and wastewater treatment methodologies have increased, making it the main focus of research.

From 1 to 4% of the energy consumption in the world is allocated to water and wastewater treatment, increasing the urge to improve the energetic efficiency associated with these industries.

Wastewater generated by human activities will always need treatment technologies that minimize its pollutant impact, assuring human health and ecosystem viability.

WWTP represent a large energy use due to the electrical energy requirements of all equipments. A great proportion is used in the mechanical treatment and pumping equipment, but most of that energy (about 60%) is spent in the biological treatment, as it requires high volumes of oxygen. A possible solution for a sustainable wastewater treatment process is minimizing the energetic costs associated to each treatment step, providing self-sufficient energy and keeping the final quality at the treatment line effluent. Anaerobic digestion (AD) technology is a common solution that results not only the production of energy but also in a byproduct (digestate) that could be used for agronomic valorization, closing the nutrients cycle.

The main goal of this thesis is to study the minimization of the energy consumption of a medium-sized WWTP, using different ratios of primary sludge: waste activated sludge (PS:WAS) as input in anaerobic digestion (AD). The impact of each proportion - $T_0 = 100:00$ (v:v); $T_1 = 80:20$ (v:v); $T_2 = 60:40$ (v:v); $T_3 = 40:60$ (v:v) – was analyzed in terms of biogas production and correspondent energy potential generated, as well as the main physicochemical characteristics and operational parameters of the anaerobic digestion process. Organic loading rate (OLR), specific gas production (SGP), gas production rate (GPR), specific energetic loading rate (SELR) and removal efficiencies in terms of total chemical oxygen demand (TCOD), total volatile solids (TVS) and total volatile suspended solids (TVSS) of the AD process were assessed to study the stability and performance of the continuous stirring tank reactor (CSTR).

Also an evaluation of a mechanical pre-treatment effect in the different feeding mixtures was performed studying the increment of the proportion between TCOD and soluble chemical oxygen demand (SCOD), as well as, the increase of pH values (restrictive factor in AD).

Mesophilic lab-scale digester was operated in semi-continuous mode to treat different feeding mixtures of PS and WAS at an average OLR ($1.62 \pm 0.06 \text{ kg}_{\text{TVS}} \text{ m}^{-3} \text{ day}^{-1}$) to replicate the real scenario used in Seixal WWTP.

The results obtained show that the mechanical pre-treatment increased the biodegradability of feeding mixtures in a range of 23 to 38% and the pH values increased between 0.5 and 0.7.

Since most WWTP work in T3 conditions, this trial was assumed as the reference scenario. The results were promising, suggesting an increase in methane yield (37% for T_0 ; 31% for T_1 ; 19% for T_2) and an increase in potential energy production (55% for T_0 ; 42% for T_1 ; 32% for T_2).

The results obtained in this study represent an useful and easily implementable tool at the real scale, improving the management of different sludge streams (PS:WAS), aiming the capture of more energy and decreasing costs associated to treatment technologies.

Índice Geral

| | |
|--|------|
| Resumo | i |
| Abstract | ii |
| Extended Abstract | iii |
| Índice Geral..... | v |
| Índice de Figuras..... | vi |
| Índice de Tabelas..... | viii |
| Lista de abreviaturas | ix |
| Capítulo 1: Introdução..... | 1 |
| 1.1. Enquadramento e oportunidade do tema | 1 |
| 1.2. Objetivos..... | 2 |
| 1.3. Estrutura da dissertação..... | 3 |
| Capítulo 2: Revisão bibliográfica | 4 |
| 2.1 Tratamento de águas residuais urbanas | 4 |
| 2.1.1. Tratamento de água residual (linha líquida) | 4 |
| 2.1.2. Tratamento de lamas de ETAR (linha sólida)..... | 7 |
| 2.2. Digestão Anaeróbia (DA) | 12 |
| 2.2.1. Nota histórica | 12 |
| 2.2.2. Etapas do processo da DA | 12 |
| 2.2.3. Parâmetros de controlo do processo de Digestão Anaeróbia..... | 15 |
| 2.2.4. Vantagens e desvantagens da DA..... | 18 |
| 2.2.5. Biogás..... | 19 |
| 2.2.6. Parâmetros de rendimento da DA..... | 22 |
| 2.2.7. Lama Digerida | 23 |
| 2.3. Consumo energético das ETAR..... | 26 |
| Capítulo 3: Caracterização da ETAR do Seixal | 28 |
| 3.1. Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) do Seixal..... | 28 |
| 3.1.1. Tratamento da fase líquida..... | 30 |
| 3.1.2. Tratamento da fase sólida | 32 |
| 3.1.3. Tratamento da linha gasosa | 34 |
| Capítulo 4: Materiais e métodos | 35 |
| 4.1. Origem das lamas | 35 |
| 4.2. Recolha e caracterização das amostras..... | 35 |

| | | |
|--|--|----|
| 4.3.1. | Pré-tratamento e misturas de alimentação | 37 |
| 4.3.3. | Métodos analíticos | 39 |
| 4.3.4. | Cronograma e caracterização os ciclos experimentais..... | 39 |
| 4.3.6. | Produção de energia..... | 40 |
| 4.3.7. | Análise estatística | 40 |
| Capítulo 5: Resultados e discussão..... | | 41 |
| Capítulo 6: Conclusão e perspectivas para trabalho futuro..... | | 56 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | | 58 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Características de biodegradabilidade dos sólidos das lamas..... | 9 |
| Figura 2.2 – Esquema resumo do processo de digestão anaeróbia..... | 13 |
| Figura 2.3 – Percentagem média do consumo energético dos diferentes processos nas ETAR..... | 26 |
| Figura 2.4 – Balanço do consumo energético numa ETAR..... | 27 |
| Figura 3.1 – Concelhos abrangidos pela SIMARSUL, S.A. | 28 |
| Figura 3.2 – Concelho abrangido pela ETAR do Seixal..... | 28 |
| Figura 3.3 – Representação da planta da ETAR do Seixal..... | 29 |
| Figura 3.4 – Representação esquemática das linhas de tratamento da ETAR do Seixal..... | 29 |
| Figura 3.5 – Câmara de gradados..... | 30 |
| Figura 3.6 – Desarenador/Desengordurador..... | 30 |
| Figura 3.7 – Decantador Primário..... | 30 |
| Figura 3.8 – Reator biológico/lamas ativadas..... | 31 |
| Figura 3.9 – Decantador secundário..... | 31 |
| Figura 3.10 – Desinfecção por Ultravioleta..... | 31 |
| Figura 3.11 – Espessamento de lamas ativadas..... | 32 |
| Figura 3.12 – Digestor anaeróbio..... | 33 |
| Figura 3.13 – Desidratação do digerido..... | 33 |
| Figura 3.14 – Digerido desidratado..... | 33 |
| Figura 3.15 - Silos..... | 33 |
| Figura 3.16 - Gasómetro..... | 34 |
| Figura 3.17 - Tocha..... | 34 |
| Figura 3.18 – Motor de co-geração..... | 34 |
| Figura 3.19 – Expiração do ar no edifício de pré-tratamento..... | 34 |
| Figura 3.20 – Expiração do ar no edifício de tratamento de lamas..... | 34 |
| Figura 3.21 – Desodorização do ar expirado..... | 35 |
| Figura 4.1 – Esquema do tratamento de águas residuais e lamas geradas na ETAR do Seixal..... | 35 |
| Figura 4.2 – Pré-tratamento mecânico em equipamento de Jar-Test..... | 38 |
| Figura 4.3 – Unidade de digestão anaeróbia à escala laboratorial..... | 38 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 – Características analíticas das águas residuais urbanas | 4 |
| Tabela 2.2 – Características analíticas médias dos diferentes tipos de lama | 8 |
| Tabela 2.3 – Composição do biogás da DA de lamas de ETAR..... | 20 |
| Tabela 2.4 – Relação entre o TRH e a destruição de SV..... | 21 |
| Tabela 2.5 – Composição de diferentes tipos de lamas digeridas..... | 24 |
| Tabela 4.1 – Frequência da recolha das amostras..... | 36 |
| Tabela 4.2 – Métodos de análise das amostras recolhidas..... | 36 |
| Tabela 4.3 – Frequência dos parâmetros analisados..... | 37 |
| Tabela 4.4 – Cronograma dos ensaios experimentais..... | 39 |

Lista de abreviaturas

| | |
|-------------------------------------|--|
| CBO₅ | Carência bioquímica de oxigénio ao quinto dia |
| CE | Condutividade elétrica |
| CH₄ | Metano |
| CO₂ | Dióxido de Carbono |
| COT | Carbono orgânico total |
| C/N | Razão Carbono Azoto |
| CPH | Co-geração |
| CQO_T | Carência química de oxigénio total |
| CQO_S | Carência química de oxigénio dissolvido |
| CSTR | Continuous Stirred Tank Reactor |
| DA | Digestão Anaeróbia |
| DCEB | Departamento de ciência e engenharia de biossistemas |
| EF | Efluente do desarenador |
| EM | Elementos minerais |
| ETAR | Estação de tratamento de águas residuais |
| FE | Fase de estabilização |
| GPR | Taxa de produção de gás (<i>Gas production rate</i>) |
| HE | Habitantes equivalentes |
| INO | Inóculo do digestor anaeróbio da ETAR do Seixal |
| ISA | Instituto Superior de Agronomia |
| LA | Lama Ativada |
| LAE | Lama Ativada Espessada |
| LM | Lama Mista |
| LMD | Lama Mista Digerida |
| LMDD | Lama Mista Digerida Desidratada |
| LP | Lama Primária |
| LP:LA | Rácio de lama primária e lama ativada |
| N_k | Azoto Kjeldahl (Total) |
| N-NH₄⁺ | Azoto na forma amoniacal |
| OLR | Taxa de carga orgânica (<i>Organic Loading Rate</i>) |
| pH – | Potencial de hidrogénio |
| P_t | Fósforo total |
| PTN | Pressão e temperatura normal |
| Q | Caudal de substrato alimentado |
| Q_{biogás} | Taxa de fluxo de biogás |
| Q_{metano} | Taxa de fluxo de metano |
| S | Concentração de substrato alimentado |
| S_e | Concentração de substrato digerido |
| SDT | Sólidos dissolvidos totais |
| SDV | Sólidos dissolvidos voláteis |
| SELR | Energia específica de conversão da carga orgânica de alimentação (<i>Specific Energy Loading Rate</i>) |
| SGP | Taxa específica de gás (<i>Specific gas production</i>) |
| SIMARSUL | Sistema Multimunicipal de Saneamento de Águas Residuais da Península de Setúbal |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| SSV | Sólidos suspensos voláteis |
| ST | Sólidos totais |
| SVT | Sólidos voláteis totais |
| T0 | Ensaio 1 (LP:LA (100:00) v:v) |

| | |
|------------|--------------------------------|
| T1 | Ensaio 2 (LP:LA (80:20) v:v) |
| T2 | Ensaio 3 (LP:LA (60:40) v:v) |
| T3 | Ensaio 4 (LP:LA (40:60) v:v) |
| Tep | toneladas petróleo equivalente |
| TML | Tanque de mistura de lamas |
| TRH | Tempo de retenção hidráulico |
| TRS | Tempo de retenção de sólidos |

Capítulo 1: Introdução

1.1. Enquadramento e oportunidade do tema

Ao longo dos anos a população urbana tem aumentado exponencialmente, estimando-se que em 2050 o aumento atinja os 70 %, incidindo maioritariamente nos países desenvolvidos. A grande expansão das áreas urbanas tem resultado em alterações fundamentais na estrutura dos ecossistemas, sendo responsável por cerca de 80% da pegada do carbono e 60% do uso da água. Os desafios relacionados com a pegada de carbono e uso sustentável da água provocados pelo aumento exponencial da população, tem sido foco de grande preocupação por parte dos diversos setores da sociedade (He et al., 2015).

Hoje em dia, a maior parte da energia utilizada pela sociedade é produzida a partir de energia fóssil (petróleo, gás, nuclear). Sendo esta, um recurso limitado e finito, e sabendo que o aumento da população mundial leva ao aumento das necessidades energéticas, urge começar a procurar energias alternativas, bem como aumentar a eficiência energética. Estima-se que atualmente são produzidas cerca de 10 mil milhões de tep e espera-se um aumento de 100 a 300% até 2050 devido ao desenvolvimento económico dos países (Diretiva 2012/27/EU).

Em 2012 a União Europeia salientou a importância do aumento da eficiência energética, com o objetivo de reduzir em cerca de 20% o consumo energético total das populações até 2020 (Diretiva 2012/27/EU).

Cerca de 1 a 4 % de toda a energia consumida à escala global está localizada na indústria do tratamento da água/água residual (Halim, 2012). Torna-se essencial investigar de que forma é possível melhorar a eficiência energética associada ao setor da indústria de água/água residuais. As águas residuais geradas pela atividade antropogénica necessitarão sempre de tecnologias de tratamento que minimizem a sua carga poluente, garantindo a saúde humana e a sustentabilidade dos ecossistemas. O desafio será manter as elevadas eficiências de tratamento, minimizando o custo energético associado aos processos unitários integrados na linha de tratamento quer da fração sólida quer da fração líquida. Para se alcançar estas metas, necessitaremos sempre de tratar a água gerada pela atividade humana, pois sem um tratamento adequado o fator de risco de contaminação por via dos agentes patogénicos aumentaria drasticamente, conduzindo a um retrocesso social e baixando consideravelmente a esperança média de vida, para valores só atingidos pelos nossos antepassados. Assim com o desenvolvimento tecnológico o objetivo é atingir os mesmos níveis de qualidade nos processos de tratamento a um custo mais reduzido.

As estações de tratamento de águas residuais (ETAR) representam um grande gasto de energia pois todos os equipamentos de tratamento necessitam de energia elétrica. Uma grande parte dessa energia é utilizada pelos equipamentos utilizados nos processos de tratamento mecânico e bombagem mas, sobretudo, 60% dessa mesma energia é gasta no tratamento biológico pois são necessárias grandes quantidades de oxigénio para se efetuar o tratamento. Um dos pontos-chave nos estudos das eficiências energéticas associadas ao tratamento de águas residuais é de que forma mantendo a qualidade do tratamento, conseguimos diminuir os consumos energéticos associados. Uma solução viável será a digestão anaeróbia

(DA), tecnologia que permite não só a produção de energia como possibilita a valorização agronómica de um subproduto proveniente da digestão, possibilitando o fecho do ciclo dos nutrientes.

A solução que permite alcançar uma maior eficiência energética deve contemplar o aperfeiçoamento do processo de digestão anaeróbia, uma vez que as lamas geradas no tratamento das águas residuais possuem um potencial energético duas vezes superior ao requerido para o funcionamento das ETAR (Halim 2012). Assim, se estudarmos a melhor maneira de gerir os fluxos de lamas que se introduzem nos reatores de digestão anaeróbia, talvez possamos contribuir para a autossustentabilidade do funcionamento das ETAR.

Tradicionalmente a tecnologia da DA implementada nas ETAR é realizada à custa de um fluxo de lama mista (LP e LA) num rácio de 40:60 (v:v), o que representa um grande gasto de energia no processo de arejamento. Se alterarmos o rácio de lamas primárias/lamas secundárias no fluxo de alimentação através do aumento da proporção de lama primária, podemos alcançar um maior rendimento de biogás e uma redução dos períodos de arejamento no reator biológico, baixando assim consideravelmente o consumo energético global das ETAR.

1.2. Objetivos

Esta dissertação teve como principal objetivo a minimização do consumo energético numa Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de média dimensão, através do estudo de diferentes rácios de lamas primárias e ativadas no processo de digestão anaeróbia. Este estudo teve os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização analítica dos dois tipos de lamas (primárias e ativadas) geradas na ETAR.
- Desenvolvimento de um ensaio de digestão anaeróbia de lamas de ETAR à escala laboratorial, em regime mesofílico num reator de mistura completa (CSTR), em condições operacionais controladas.
- Caracterização analítica de diferentes combinações de fluxos de lamas primárias e ativadas (lamas mistas).
- Monitorização dos parâmetros operacionais (OLR, SGP, GPR e SELR), como forma de avaliar o desempenho e estabilidade do reator e do processo de bioconversão.
- Avaliação do potencial de bioconversão energética de diferentes combinações de fluxos de lamas primárias e ativadas.
- Comparação dos resultados obtidos nos ensaios experimentais simulando o regime de funcionamento da ETAR do Seixal dando informações de melhoria de gestão das lamas mistas produzidas à escala real.

1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação é constituída por 6 capítulos.

O capítulo 1 é dedicado ao enquadramento e oportunidade do tema, aos objetivos gerais e específicos que se pretendem alcançar e à estrutura das diferentes fases do trabalho a desenvolver.

O capítulo 2, inclui a pesquisa bibliográfica, onde se apresenta sumariamente os processos convencionais de tratamento de águas residuais, quer da fase líquida quer da fase sólida. Apresenta-se uma breve caracterização dos diferentes tipos de lamas geradas nos tratamentos e aborda-se o processo de digestão anaeróbia, bem como os seus subprodutos, os fluxos de biogás e de lama digerida. Por fim, apresenta-se uma breve descrição dos consumos energéticos das ETAR.

O capítulo 3 apresenta a caracterização da ETAR do Seixal.

O capítulo 4 inclui os materiais e a metodologia aplicada na elaboração do presente trabalho.

O capítulo 5 refere-se à apresentação e discussão dos resultados, quer da caracterização das lamas, como dos ensaios de digestão anaeróbia desenvolvidos, sob a forma de artigo científico submetido a uma revista da especialidade com arbitragem científica *SCI*.

O capítulo 6 inclui uma síntese das principais conclusões do trabalho, assim como propostas de melhoria no domínio da gestão de lamas, sendo apresentadas as perspetivas futuras da temática

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

2.1 Tratamento de águas residuais urbanas

A população mundial tem aumentado ao longo dos anos e a produção de resíduos proveniente da atividade humana é inevitável. Uma grande parte destes resíduos são gerados nos processos de tratamento de águas residuais urbanas, sendo a sua qualidade e quantidade influenciada por vários fatores, como o comportamento e estilo de vida da sociedade envolvente (Henze & Comeau, 2008).

Na Tabela 2.1 pode visualizar-se as características analíticas das águas residuais urbanas, tendo como base os valores médios de alguns parâmetros mais significativos.

Tabela 2.1 – Características analíticas das águas residuais urbanas (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2013)

| Parâmetros | Unidades | Concentração |
|---|-------------------|--------------|
| | | Média |
| Sólidos Totais (ST) | mgL ⁻¹ | 720 |
| Sólidos Dissolvidos totais (SDT) | mgL ⁻¹ | 500 |
| Fixos | mgL ⁻¹ | 300 |
| Voláteis | mgL ⁻¹ | 200 |
| Sólidos Suspensos totais (SST) | mgL ⁻¹ | 220 |
| Fixos | mgL ⁻¹ | 55 |
| Voláteis | mgL ⁻¹ | 165 |
| Sólidos Sedimentáveis (SS) | mgL ⁻¹ | 10 |
| Carência bioquímica de Oxigénio (CBO%) (20°C) | mgL ⁻¹ | 220 |
| Carência Química de Oxigénio (CQO) | mgL ⁻¹ | 500 |
| Azoto total | mgL ⁻¹ | 40 |
| Azoto Amoniacal (N-NH ₄ ⁺) | mgL ⁻¹ | 25 |
| Fósforo (total em P) | mgL ⁻¹ | 8 |
| Cloretos | mgL ⁻¹ | 50 |
| Sulfatos | mgL ⁻¹ | 30 |

2.1.1. Tratamento de água residual (linha líquida)

Um sistema de tratamento de águas residuais tem como objetivo a redução da carga de poluentes das águas residuais urbanas que afluem (afluentes) às estações de tratamento de águas residuais (ETAR), utilizando processos unitários físicos, físico-químicos, químicos e biológicos, permitindo o cumprimento dos limites legais de descarga em meio recetor natural ou por exemplo, reutilização.

O sistema de tratamento de águas residuais pode ser dividido em quatro etapas principais:

- Pré-tratamento;
- Tratamento primário;

- Tratamento secundário;
- Tratamento terciário.

2.1.1.1 Pré-tratamento

- Câmara de gradados

A câmara de gradados é constituída por grades de 1 a 10 cm de diâmetro e tem como principal objetivo a eliminação de sólidos grosseiros existentes na água residual. Esta etapa é essencial pois permite prevenir avarias e entupimentos nos equipamentos, designadamente em bombas, tubagem, filtros, etc.

- Desarenador

O grande objetivo dos desarenadores é a remoção de partículas mais finas e areias presentes nas águas residuais. As areias são removidas através do processo de sedimentação, recorrendo a uma velocidade controlada de fluxo, evitando a deposição de matéria orgânica.

- Desengorduradores

A eliminação de óleos e gorduras é realizada através da diferença de densidades da água residual e da gordura. Instalam-se septos em tanques para que ocorra a flotação das gorduras e a sua retenção. Para se atingir uma maior eficiência de remoção instalam-se difusores de ar, que promovem uma maior velocidade ascensional das gorduras, alcançando-se eficiências de tratamento na ordem de 30 a 50% (Kiely, 2007; Levy, 1999).

2.1.1.2 Tratamento Primário

- **Decantação primária**

Quando um efluente possui diferentes composições, os sólidos de maior densidade tendem a sedimentar por ação da gravidade, pelo contrário, as substâncias com menor densidade tendem a flotar. É este o princípio utilizado no decantador primário para o tratamento das águas residuais (EPA, 2004).

O principal objetivo da decantação primária é a remoção dos sólidos sedimentáveis e por sua vez a redução do teor em sólidos suspensos nas águas residuais. A tecnologia de sedimentação pode ser considerada como um dos principais processos de tratamento das águas residuais, mas também como a etapa preliminar do processo integrado do tratamento. Quando os decantadores são utilizados como o único processo do tratamento, os seus objetivos são a remoção dos sólidos sedimentáveis, de forma a evitar a deposição de lama no meio recetor, a remoção de óleos e gorduras e outros materiais flutuantes, e a remoção de carga orgânica na forma suspensa ou coloidal que podem contribuir para a degradação das águas superficiais, onde as águas residuais tratadas são descarregadas. No entanto, a utilização da decantação primária como único processo de tratamento, já foi abandonada há muito pela indústria do tratamento da

água residual, nomeadamente nos países desenvolvidos, pois não garante a qualidade necessária do efluente final. Assim sendo, quando este tratamento antecede o tratamento biológico, a sua função é a redução da carga orgânica em suspensão/coloidal da água residual que é conduzida ao processo biológico subsequente.

O tempo de retenção hidráulico dos decantadores primários, varia entre 1,5 e 2,5 horas, atingindo eficiências de remoção na ordem dos 80% para os sólidos sedimentáveis, entre 50 e 70% para os sólidos em suspensão, 20% para óleos e gorduras e de 25 a 40% para a carência bioquímica de oxigénio (CBO_5). Por vezes são adicionados reagentes químicos às águas residuais para promover a coagulação/floculação do material em suspensão/coloidal com o objetivo de aumentar as eficiências de remoção.

Podemos ainda realçar outras vantagens da decantação primária, como a redução da quantidade de lamas em excesso no sistema de lamas ativadas e a homogeneização parcial dos caudais e da carga orgânica (Metcalf & Eddy, 2013; Kiely, 2007).

2.1.1.3 Tratamento Biológico

O objetivo do tratamento biológico de águas residuais é remover os compostos solúveis (o que se reflete na carga expressa em CBO_5) e carga em sólidos suspensos/coloidais remanescente promovendo a estabilização da matéria orgânica biodegradável.

Nas águas residuais, o principal objetivo é reduzir o teor em matéria orgânica dissolvida conseguindo-se alcançar uma remoção de cerca de 85% da carga de CBO_5 e sólidos suspensos totais, no entanto, não se conseguem remoções significativas de azoto e fósforo ou de metais pesados, e também não se consegue remover as bactérias patogénicas e vírus (Khiewwijit et al. 2015).

A remoção da carência bioquímica de oxigénio, a coagulação dos sólidos coloidais não sedimentáveis e a estabilização da matéria orgânica são realizadas biologicamente, recorrendo a uma variedade de microrganismos, principalmente bactérias aeróbias heterotróficas.

Os microrganismos são utilizados para converter os sólidos coloidais e a matéria orgânica em vários gases e em tecido celular. Como o tecido celular (biomassa ativa) possui uma densidade ligeiramente superior à da água, esta biomassa pode ser removida por exemplo, através da sedimentação gravítica, com recurso a decantadores secundários.

Em muitos casos, estes processos biológicos são utilizados em conjunto com processos físico-químicos durante os tratamentos preliminares e primário. Assim, podemos afirmar que a decantação primária é mais eficiente na remoção de sólidos sedimentáveis enquanto os processos biológicos são mais eficientes na remoção de matéria orgânica na forma solúvel e coloidal. Contudo, alguns processos de tratamento biológico como as lagoas aeróbias e lagoas de estabilização são projetadas para funcionar sem a necessidade de uma decantação primária prévia. As lagoas de estabilização são mais utilizadas para instalações de pequena dimensão, enquanto o tratamento por lamas ativadas com recirculação é mais usado em instalações de média/grande dimensão (Metcalf & Eddy, 2013; Kiely, 2007).

2.1.1.4 Tratamento terciário

Por vezes o tratamento biológico convencional não é suficiente para remover todos os poluentes presentes na água residual, existindo a necessidade de efetuar outro tipo de tratamento. Este tratamento avançado, também denominado de terciário, pode ser definido como um conjunto adicional de operações e processos unitários usados para remover outros constituintes da água residual (por exemplo compostos tóxicos), completando a redução destes constituintes iniciada no tratamento secundário (Topare et al., 2011).

As principais tecnologias de tratamento terciário são a eliminação biológica/química de nutrientes, nomeadamente azoto e fósforo, coagulação/floculação, sedimentação, filtração, adsorção por carvão ativado, permuta iónica, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa e desinfecção por cloragem, radiação ultravioleta e ozonização. Estas tecnologias têm o objetivo de remover iões específicos ou sólidos dissolvidos refratários presentes na água residual em concentrações muito baixas que podem ter um elevado nível de toxicidade para os microrganismos (EPA, 2004).

Quando a água residual tratada é descarregada em meio recetor natural, o processo de desinfecção é eficaz, no entanto quando a água é utilizada para refrigeração industrial ou para recarga dos aquíferos, os outros tratamentos avançados são necessários tendo em vista a garantia de qualidade da água (Topare et al., 2011).

2.1.2. Tratamento de lamas de ETAR (linha sólida)

2.1.2.1. Produção de lamas

As lamas resultam dos processos de tratamento de águas residuais, após a separação das frações líquidas e sólidas. A quantidade de lamas produzidas e a sua composição dependem das características do afluente da ETAR e do tipo de tratamento utilizado (Uggetti et al., 2012). Estas lamas podem ser classificadas em lamas primárias, secundárias ou terciárias, de acordo com o tipo de tratamento e equivalem a 1% do volume de águas residuais tratadas (Foladori et al., 2010).

A lama primária resulta da remoção dos sólidos no tratamento da decantação primária. Numa típica ETAR com tratamento primário seguido de tratamento secundário convencional de lamas ativadas, a fração total de sólidos é cerca de 50% dos sólidos totais presentes na lama e a sua concentração varia entre 2 a 7%. (Turovskiy & Mathai, 2006), sendo caracterizadas por uma elevada putrescibilidade e uma boa capacidade de desidratação quando comparadas com lamas biológicas.

A produção de sólidos de lama primária varia entre 0,1 e 0,3 kg m⁻³ de água tratada, que equivale a 0,05 kg *per capita* por dia (Turovskiy & Mathai, 2006).

As lamas secundárias ou lamas biológicas correspondem aos sólidos produzidos no tratamento secundário das águas residuais. Estas lamas são constituídas por uma biomassa ativa resultante do crescimento de microrganismos que se desenvolvem na matéria biodegradável (solúvel ou particulada), resíduos endógenos e sólidos inertes que não foram removidos na decantação primária (quando um decantador primário está presente) ou que entraram no sistema de tratamento como efluente bruto (quando

não existe decantador primário). O teor em sólidos totais neste tipo de lama está entre 0,5 e 2% (Turovskiy & Mathai, 2006).

Atualmente novos requisitos para descarga podem ser exigidos às ETAR, sendo o tratamento terciário aplicado para melhorar as características do efluente final. Estes tratamentos incluem a utilização de químicos que ajudem na precipitação e remoção de substâncias persistentes, melhorando, em alguns casos, a eficiência de remoção dos sólidos suspensos. Estes tratamentos dão origem a lamas químicas que podem apresentar características de difícil tratamento (Turovskiy & Mathai, 2006).

2.1.2.2. Caracterização analítica das lamas

Na Tabela 2.2 apresenta-se as características analíticas médias das lamas primárias (LP) e das lamas ativadas (LA).

Tabela 2.2 – Características analíticas médias dos diferentes tipos de lama. Adaptado de (Metcalf & Eddy, 2013; Turovskiy & Mathai, 2006;)

| Parâmetros | Lama Primária | Lama Ativada |
|--|---------------|--------------|
| Sólidos Totais (ST) (%) | 4,5 | 0,5 |
| Sólidos Voláteis (%ST) | 70 | 75 |
| Óleos e Gorduras (%ST) | 18 | 6 |
| Proteínas (%ST) | 25 | 37 |
| Azoto total (N, %ST) | 3 | 5 |
| Fósforo (P_2O_5 , %ST) | 1,4 | 4 |
| Potássio (K_2O , %ST) | 0,5 | 0,4 |
| pH | 6 | 7 |
| Conteúdo energético (kJ/kg_{lama}) | 25565 | 19755 |

Como se pode observar, a concentração de ST na lama primária é de 4,5 % e da lama ativada sem espessamento de 0,5%. No que se refere à percentagem de sólidos voláteis na matéria seca pode-se comprovar que nas lamas ativadas essa percentagem é superior. Os valores de pH, azoto total e fósforo total das LA são em média superiores aos das LP. Convém ainda realçar o valor de óleos e gorduras três vezes superior nas LP, bem como o seu conteúdo energético, que pode constituir uma mais-valia para o processo de estabilização por digestão anaeróbia.

Na Figura 2.1 apresenta-se a biodegradabilidade das lamas primárias e lamas ativadas.

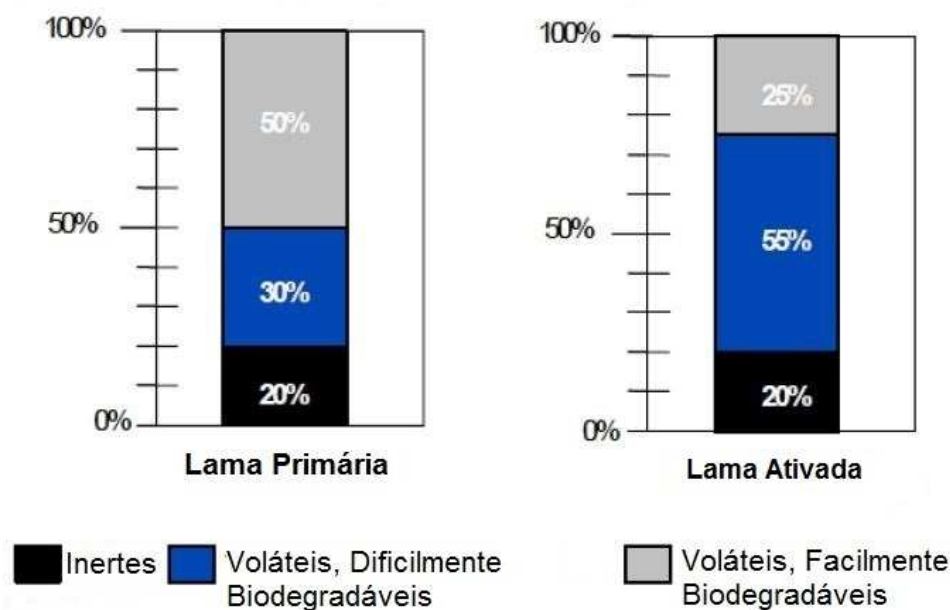


Figura 2.1 – Biodegradabilidade dos sólidos das lamas (Adaptado de NACWA, 2010).

Analisando a Figura 2.1, é possível constatar os diferentes tipos de sólidos referentes à matéria seca (sólidos totais) presentes na lama primária e ativada. Convém realçar que o teor em sólidos inertes é idêntico em ambas as lamas na ordem de 20% dos ST. A grande diferença está no tipo de sólidos voláteis biodegradáveis, uma vez que os sólidos voláteis da lama primária são maioritariamente de fácil biodegradabilidade (50% dos ST), sendo cerca de metade na lama ativada (25% dos ST). Esta característica da natureza dos sólidos voláteis biodegradáveis, confere à lama primária um maior potencial de recuperação energética através de vários tipos de tratamento, principalmente através do processo de estabilização por DA (Halim, 2012).

2.1.2.3. Principais processos de tratamento e deposição final das lamas de ETAR

As lamas produzidas durante as várias etapas de tratamento devem ser devidamente tratadas e encaminhadas para deposição final. Este tratamento engloba diversas etapas, nomeadamente, espessamento, estabilização, condicionamento, desinfecção e deposição final. A utilização de cada etapa e a sua integração na linha de tratamento é função das características das lamas produzidas (Vigneswaran & Kardasamy, 2012)

- **Espessamento**

O espessamento é um processo de tratamento que permite aumentar o teor em sólidos totais das lamas de 0,8 para 4% e, uma consequente diminuição de cinco vezes o seu volume.

O espessamento é conseguido à custa de processos unitários físicos e físico químicos, como a sedimentação gravítica, flotação, centrifugação.

A redução do volume de lamas é bastante importante para os processos de tratamento seguintes, tais como a estabilização, desidratação, secagem e incineração, pois assim, será necessária uma menor

capacidade armazenamento, menores quantidades de produtos químicos para o condicionamento das lamas, e a diminuição dos consumos energéticos dos processos subsequentes (Andreoli et al, 2007; Turovskiy & Mathai, 2006).

- **Estabilização**

Os objetivos da estabilização das lamas de ETAR são a eliminação de microrganismos patogénicos, a eliminação de odores indesejáveis, e a inibição, redução ou eliminação do potencial de putrefação.

O sucesso deste tratamento está relacionado com o processo de estabilização da fração orgânica volátil pois os microrganismos patogénicos libertam odores indesejáveis quando se desenvolvem na fração orgânica das lamas. As tecnologias mais adequadas para inibir o desenvolvimento dos microrganismos são a redução biológica da fração volátil, a oxidação química, a adição de produtos químicos tais como a estabilização através da adição de cal, tratamento térmico, digestão aeróbia, compostagem e digestão anaeróbia que será que será abordada com mais pormenor na secção 2.2 (Metcalf & Eddy, 2013; Vigneswaran & Kardasamy, 2012; Andreoli et al, 2007; Turovskiy & Mathai, 2006).

- **Condicionamento**

O uso desta técnica de tratamento tem como função o aumento da capacidade de desidratação das lamas. Para tal, recorre-se frequentemente à adição de químicos coagulantes e a processos de tratamento térmico com o objetivo de otimizar a retenção de sólidos nos sistemas de desidratação.

Existem ainda outras tecnologias que têm vindo a ser estudados à escala piloto, como o congelamento, a irradiação e a extração por solvente (Andreoli et al, 2007; Turovskiy & Mathai, 2006).

- **Desidratação**

A desidratação é uma operação física unitária que tem por objetivo a redução do teor de humidade das lamas. É um processo de tratamento bastante importante pois, devido à redução do volume de lamas, reduzem-se os custos excessivos de transporte até ao destino final, os custos energéticos no processo de incineração, os requisitos necessários para aumentar a eficiência do processo de compostagem e a redução dos lixiviados quando a lama é depositada em aterro.

Existem várias técnicas para se proceder à remoção do teor em humidade das lamas, sendo que as mais simples são a evaporação e percolação natural da água. Existem também técnicas mecânicas, que têm por objetivo acelerar o processo de desidratação, tais como a filtração, compressão, sucção capilar, vácuo, centrifugação e compactação (Vigneswaran & Kardasamy, 2012; Andreoli et al, 2007; Turovskiy & Mathai, 2006).

- **Higienização (desinfecção)**

A higienização das lamas é um procedimento bastante importante quando usadas como corretivo orgânico do solo, pois dependendo do tipo de culturas as restrições de aplicação são cada vez mais rígidas

devido aos problemas de saúde pública causados pelo contacto dos microrganismos patogénicos com as culturas destinadas a consumo em fresco.

Existem várias técnicas de destruição dos microrganismos patogénicos sendo o processo de estabilização de lamas uma etapa importante para a inativação destes microrganismos. No entanto, pode não ser totalmente eficaz existindo outras técnicas, tais como pasteurização, tratamento térmico, secagem térmica, a incineração e pirólise, tratamentos químicos com soluções alcalinas de pH elevado, armazenamento prolongado de lamas digeridas líquidas, compostagem a temperaturas superiores a 55°C e maturação do composto por 30 dias, adição de químicos, por exemplo o cloro e a irradiação das lamas com radiação de elevada energia (Andreoli et al, 2007; Turovskiy & Mathai, 2006).

Os destinos finais mais comuns para as lamas provenientes das ETAR são a deposição em aterro, a incineração e a reutilização agrícola. A utilização de lamas para valorização agronómica possui inúmeras vantagens, assegurando a reciclagem de nutrientes que melhoram a fertilidade dos solos e contrariando a carência nutricional característica dos solos no cenário atual (Zhang et al., 2015; Tarrason et al., 2010).

Atendendo às tendências atuais na política de gestão de resíduos, que favorecem a aplicação agrícola e compostagem em oposição à terra de enchimento ou incineração, torna-se evidente que a valorização agronómica será o destino final mais favorável para as lamas de ETAR. Contudo, a qualidade das lamas deve ser assegurada para não comprometer o valor nutricional dos solos (Uggetti et al. 2012; Tarrason et al., 2010).

2.1.2.4. Problemática da gestão de lama

A produção de lamas resulta das etapas do processo de tratamento de águas residuais. As características físicas, químicas e microbiológicas das lamas variam com a qualidade da água residual bruta e tratada e com os respetivos processos de tratamento (Garrido-Baserba, 2014).

Com o aumento do número de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) em funcionamento, o crescimento de produção de lamas tem aumentado e continuará a aumentar futuramente.

Em 1992, a união europeia produziu cerca de 5,5 milhões de toneladas de lamas e em 2010 esta produção aumentou significativamente para as 10 milhões de toneladas, estando previsto 13 milhões de toneladas em 2020 (EC, 2010).

A gestão das lamas desempenha um papel central no custo energético associado ao funcionamento das ETAR representando cerca de 30 a 50% de toda a energia gasta nas unidades de tratamento (Olsson, et al., 2013; Neyens et al., 2004). No entanto, deve ser realçado que o conteúdo energético potencial destas lamas é cerca de dez vezes superior à energia necessária para o seu tratamento, podendo assim ser consideradas como uma fonte de valorização energética, conseguindo minimizar-se os custos associados ao seu funcionamento mas também produzindo um rendimento direto acrescido quando comparado com um modelo de gestão convencional (WEF, 1999). Atualmente estas lamas geradas em ETAR de média/grandes dimensões são tratadas através do processo de digestão anaeróbia (DA), formando dois produtos: lamas

digeridas e biogás. As lamas digeridas poderão ser valorizadas agronomicamente e o biogás, sendo uma fonte de energia, poderá ser aproveitado para fornecer energia à própria ETAR.

Atendendo aos consumos energéticos de uma ETAR, é perceptível que o processo de DA pode ser valorizado, sendo necessário proceder-se a uma otimização dos processos unitários de tratamento que permitam um balanço positivo entre o que é energeticamente consumido ao longo da linha de tratamento e o que é produzido em termos de bioconversão de biogás (Peeters et al., 2014).

Do ponto de vista energético, a etapa do tratamento secundário é a mais exigente devido ao arejamento forçado. Assim, se encararmos o processo de tratamento como um processo integrado, aumentando a eficiência de tratamento no tratamento primário, minimizamos os consumos de energia na segunda fase de tratamento pois havendo menor carga poluente no efluente, menor as necessidades de arejamento. Os recursos água e energia devem ser então considerados como dois fatores interligados na procura da minimização dos consumos energéticos numa ETAR, não comprometendo o objectivo principal destas indústrias, ou seja, mantendo os parâmetros de qualidade do efluente final.

2.2. Digestão Anaeróbia (DA)

2.2.1. Nota histórica

O primeiro relato documentado da existência de um reator anaeróbio apareceu em França em 1891 com o nome de “Mouras Automatic Scavenger” com a configuração de uma câmara estanque em que o material orgânico era digerido (Murphy & Thamsiroj, 2013).

Em Inglaterra, no ano de 1895, Cameron inventou o tanque séptico que foi utilizado para o tratamento preliminar de águas residuais urbanas, utilizando o biogás produzido para aquecer e iluminar a estação de tratamento. O tanque séptico evoluiu primeiramente para o tanque Travis (1904) e, em seguida, para o tanque de Imhoff (1905), sendo utilizado com o objetivo de se proceder à decantação primária dos efluentes, dando origem à formação de lamas que foram posteriormente armazenadas no seu interior. Ao fim de algum tempo de armazenamento, estas lamas eram biodegradadas pelas bactérias metanogénicas. (Murphy et al., 2011).

Em 1927, Ruhrverband instalou o primeiro sistema de aquecimento de lamas num reator anaeróbio.

Na década de 1930 foi publicada por Buswell & Hatfield a primeira descrição detalhada sobre digestão anaeróbia (Murphy & Thamsiroj, 2013).

Na segunda metade do século XX, a DA era aplicada a águas residuais urbanas ou a águas residuais de elevada carga orgânica (das indústrias cervejeira e de laticínios) sendo hoje o principal processo de tratamento de águas residuais, lamas, fração orgânica de resíduos sólidos urbanos e mais recentemente para digestão de culturas energéticas (Murphy et al., 2011).

2.2.2. Etapas do processo da DA

A digestão anaeróbia da matéria orgânica biodegradável ocorre em quatro etapas, denominadas por hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese. No interior de um digestor anaeróbio desenvolve-se um

consórcio bacteriano constituído por bactérias acidogénicas, acetogénicas e metanogénicas que degradam a matéria orgânica dando origem a dois fluxos: biogás e lama digerida (Apples et al., 2008).

A Figura 2.2 ilustra através de um esquema simplificado as principais etapas do processo de digestão anaeróbia.

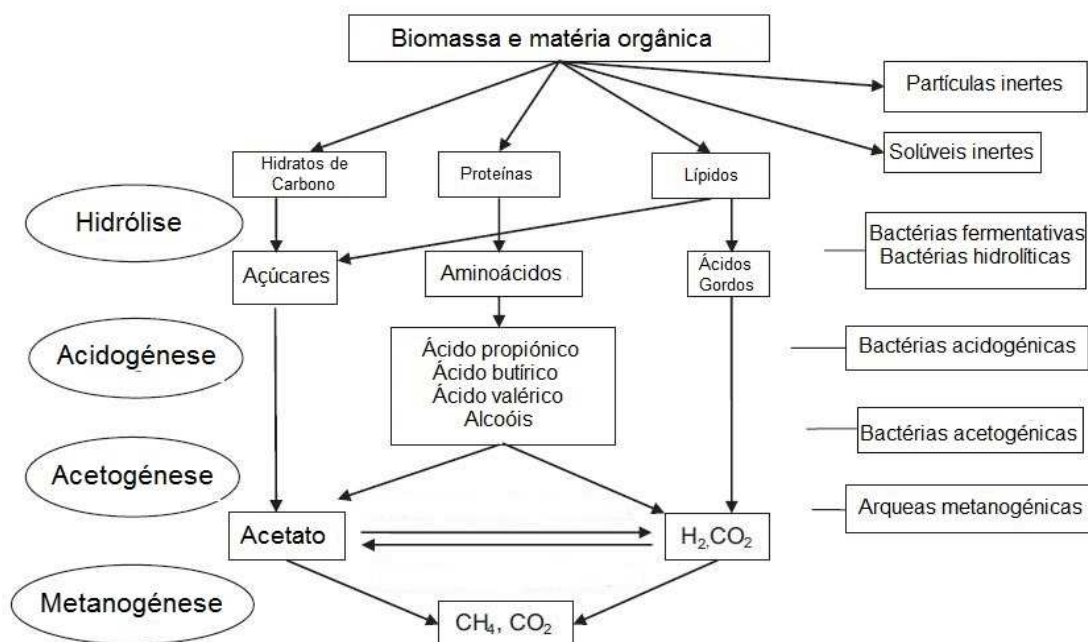
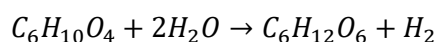


Figura 2.2 – Esquema resumo do processo de digestão anaeróbia (Adaptado de Kothari et al., 2014)

A matéria orgânica das lamas de ETAR está sob a forma de polímeros, como hidratos de carbono (celulose, hemicelulose, amido), óleos, gorduras e proteínas. Em geral, os microrganismos não são capazes de degradar estes polímeros de cadeia longa, no entanto as bactérias hidrolíticas produzem hidrolases, enzimas extracelulares (xilanase, amílase, lipase, proteases) capazes de hidrolisar estes polímeros. Os hidratos de carbono, proteínas, óleos e gorduras são hidrolisados para monómeros mais simples (monossacarídeos, aminoácidos, e ácidos gordos (Deublein & Steinhäuser, 2008).

Uma fórmula química aproximada para designar a matéria orgânica presente nas lamas é “C₆H₁₀O₄”, e a reação de *hidrólise* pode ser representada por (Mandigant et al., 2009):

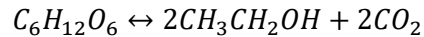


Os compostos orgânicos hidrolisados (monossacarídeos, aminoácidos, e ácidos gordos) são consumidos pelas bactérias acidogénicas, transformando-os em ácidos gordos voláteis (ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico), álcoois, aldeídos e gases (dióxido de carbono, hidrogénio, amoníaco, água). Esta etapa é designada por *acidogénese* (Batstone et al., 2002).

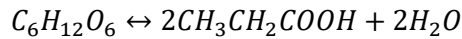
A constante cinética de replicação destas bactérias é elevada com valores da ordem dos 30 minutos (Kothari et al., 2014).

Estas reações químicas podem ser representadas por (Mandigant et al., 2009):

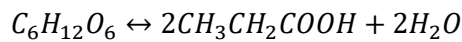
- Glucose é convertida em etanol;



- Glucose é convertida em ácido propiónico;



- Glucose é convertida em ácido acético.



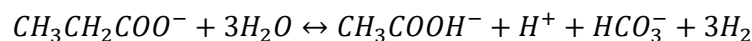
Posteriormente, os ácidos gordos voláteis (ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico) são consumidos pelas bactérias acetogénicas, formando ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono (Gerardi, 2003)

A esta etapa dá-se o nome de *acetogénese*.

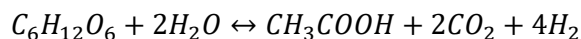
Estas bactérias têm um crescimento lento, tendo um tempo de replicação típico de 1,5 a 4 dias (Kothari et al., 2014).

A conversão dos produtos resultantes da acidogénese em acetato podem ser descritos por (Mandigant et al., 2009):

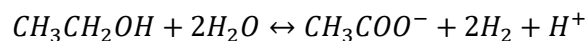
- Propionato é convertido em acetato;



- Glucose é convertida em acetato;



- Etanol é convertido em acetato



Por último, as *arqueas metanogénicas* consomem o ácido acético, o hidrogénio e o dióxido de carbono formando o biogás. Este processo dá-se o nome de *metanogénese*.

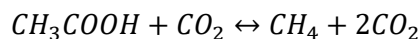
Existem dois grupos de *arqueas* metanogénicas: as *arqueas* metanogénicas acetoclásticas responsáveis pela formação de cerca de 70% do metano a partir da redução do ácido acético, e as *arqueas*

metanogénicas hidrogenotróficas responsáveis pela formação de 30% do metano a partir da redução do dióxido de carbono, utilizando o hidrogénio como dador de eletrões (Kothari et al., 2014).

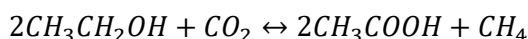
O tempo de replicação das *arqueas* metanogénicas é da ordem de 2 a 4 dias (Kothari et al., 2014).

A conversão dos produtos resultantes da acetogénese em biogás podem ser descritos por (Mandigant et al., 2009):

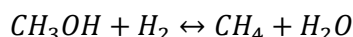
- *Arqueas* metanogénicas acetoclásticas, ácido acético convertido em metano;



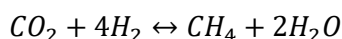
- *Arqueas* metanogénicas acetoclásticas, etanol convertido em metano;



- *Arqueas* metanogénicas hidrogenotróficas, metanol convertido em metano;



- *Arqueas* metanogénicas hidrogenotróficas, dióxido de carbono convertido em metano;



2.2.3. Parâmetros de controlo do processo de Digestão Anaeróbia

2.2.3.1. Parâmetros ambientais

- Temperatura

A temperatura apresenta um efeito importante sobre a taxa de crescimento e metabolismo dos microrganismos presentes no digestor anaeróbio, sendo as *arqueas* metanogénicas a população mais afetada.

A produção de biogás ocorre ao longo de uma ampla gama de temperaturas, desde os 10 °C até 100 °C.

Definem-se, assim, três regimes de funcionamento de digestores anaeróbios:

- Regime psicofílico (10 a 20°C);
- Regime mesofílico (20 a 45°C);
- Regime termofílico (50 a 65°C).

Nos finais de 1980, quando o biogás só era utilizado para aquecimento, o regime de temperatura mais utilizado era o psicofílico. No entanto, com o aparecimento dos equipamentos de co-geração, os regimes mais utilizados são o mesofílico e termofílico (Turovskiy & Mathai, 2006).

O regime termofílico possui as grandes vantagens de necessitar de um menor tempo de retenção para que a estabilização das lamas ocorra e da eliminação da quase totalidade dos microrganismos patogénicos. Contudo do ponto de vista energético é menos eficaz pois são necessárias grandes quantidades de energia para a elevação da temperatura do reator (Fernandez-Rodriguez et al., 2013). Assim, o regime mesofílico tem sido o regime mais aceite pela comunidade científica pois assegura as condições mais favoráveis ao desenvolvimento dos microrganismos, garantindo a melhor eficiência e estabilização do processo de digestão anaeróbia (Apple, 2008).

É importante que a temperatura seja estável no interior do digestor, dado que grandes variações afetam bastante as *arqueas* metanogénicas, sendo que variações diárias de 1°C afetam preponderantemente o processo de digestão anaeróbia (Kothari, 2014).

- pH e Alcalinidade

O valor de pH é uma medida de concentração de iões de hidrogénio em meios aquosos.

As bactérias anaeróbias, especialmente as *arqueas* metanogénicas são extremamente sensíveis à concentração de ácidos no digestor, sendo o seu crescimento inibido (Hwang et al., 2004).

Diversos investigadores têm otimizado os valores de pH para as diferentes fases de digestão anaeróbia. Na fase da metanogénese, a fase mais influenciada por este fator, o crescimento ótimo das *arqueas* metanogénicas situa-se entre os valores de pH de 6,8 a 7,2 (Lee et al., 2009). No entanto, quando ocorre a fase de hidrólise e acidogénese, os valores de pH podem descer para valores entre 5,5 e 6,5 (Kim et al., 2003). Na fase de acetogénese, durante um curto período de tempo o valor de pH pode descer abaixo dos 5 devido à acumulação de grandes quantidades de ácidos orgânicos (Kothari, 2014).

A redução para valores de pH tão baixos dentro do digestor é contrariada pelo crescimento das *arqueas* metanogénicas pois além de produzirem biogás também fornecem alguma alcalinidade ao digestor através do efeito tampão; da produção de dióxido de carbono/ bicarbonato; bicarbonato;/carbonato e amoníaco.

A alcalinidade é uma medida que permite avaliar a capacidade tampão no interior digestor, ou seja, mede a capacidade de manutenção do pH no efluente, quando está sujeito a variações do mesmo (Apples et al., 2008).

No processo de digestão anaeróbia a relação entre o dióxido de carbono e o bicarbonato é bastante importante pois o controlo do pH do sistema é feito por estes dois compostos químicos (Turovskiy & Mathai, 2006).

- Razão C/N (Carbono Azoto)

A razão C/N influencia todo o processo de digestão anaeróbia e, como tal, deve ser um parâmetro a controlar. Se a razão C/N for elevada, as *arqueas* metanogénicas vão consumir muito rapidamente o azoto, o que provoca uma redução na produção do biogás. Por outro lado, se a razão C/N for baixa ocorrerá uma acumulação de amoníaco, podendo atingir valores de pH próximos de 8,5, valores bastante tóxicos para as *arqueas* metanogénicas (Kothari et al., 2014).

- Substâncias tóxicas

Embora existam muitas substâncias tóxicas para as bactérias num digestor anaeróbio, os metais pesados (zinco, cobre, cádmio) os metais alcalinos e alcalino-terrosos (sódio, potássio, cálcio, magnésio), o amoníaco, os sulfuretos são a maior fonte de preocupação pois podem ter um efeito inibitório para a DA.

As lamas geradas no tratamento de águas residuais domésticas não apresentam grandes concentrações destas substâncias tóxicas, no entanto, as descargas industriais, a sobrealimentação e a adição excessiva de substâncias alcalinas para o controlo de pH são os principais responsáveis por este tipo de inibição (Turovskiy & Mathai, 2006).

2.2.3.2. Parâmetros operacionais

- Tempo de retenção

Um dos fatores mais importantes para o dimensionamento dum digestor anaeróbio prende-se com a necessidade do tempo que as bactérias precisam para se reproduzirem e metabolizarem os sólidos voláteis.

Os parâmetros chave para calcular esse fator são o tempo de retenção de sólidos (TRS), que é o tempo médio de permanência de sólidos no digestor e o tempo de retenção hidráulico (TRH), que é o tempo médio de permanência de lama líquida dentro de digestor (Turovskiy & Mathai, 2006).

Podem ser definidos por:

$$TRS \text{ (dias)} = \frac{\text{massa de sólidos no digestor (kg)}}{\text{massa de sólidos digeridos diariamente (kg dia}^{-1}\text{)}}$$

$$TRH \text{ (dias)} = \frac{\text{volume de lama no digestor (m}^3\text{)}}{\text{volume de lama digerida diariamente (m}^3 \text{ dia}^{-1}\text{)}}$$

A taxa de crescimento dos microrganismos deve pelo menos igualar a quantidade de população microbiana removida diariamente, caso contrário com a redução da biomassa microbiana no digestor o processo ficará comprometido (Kothari et al., 2014).

A produção de metano e a redução de proteínas, hidratos de carbono, lípidos, CQO e sólidos voláteis diminui à medida que o TRH diminui. O TRH crítico é atingido quando as bactérias deixam de desempenhar a sua função por completo (Apples et al., 2008). Diversos estudos apontam para um TRH crítico de 4,2 dias

para digestores de lamas de ETAR a 35°C e um TRH médio ótimo entre 10 a 25 dias para digestores em regime mesofílico (Kothari et al., 2014).

- Taxa de Carga Orgânica

A taxa de carga orgânica (Organic Loading Rate, OLR) é definida como a carga de alimentação diária (expressa em CQO ou em SVT) por m³ de volume útil de reator e pode ser descrita por:

$$OLR (kg_{subs} m^{-3} digestor dia^{-1}) = \frac{Caudal\ diário (m^3) * concentração\ subs (kg m^{-3})}{Volume\ do\ digestor (m^3)}$$

A produção de biogás no processo de digestão anaeróbia depende fortemente da carga orgânica de alimentação, e se a OLR for superior à adequada, a produção de biogás pode diminuir devido à acumulação de substâncias inibidoras, tais como ácidos gordos.

Devido à sobrecarga de alimentação dos digestores anaeróbios podem ocorrer falhas e problemas nas ETAR. Como precaução torna-se muito importante a monitorização da OLR, principalmente em sistemas contínuos (Kothari et al., 2014).

O processo de digestão anaeróbio pode ser classificado de acordo com o teor de sólidos da carga de alimentação:

- Baixa carga (menor de 15% de sólidos totais)
- Média carga (entre 15 a 20% de sólidos totais)
- Alta carga (entre 20 a 40% de sólidos totais)

Segundo Fernandez et al. (2008), o valor ótimo de carga orgânica alimentada em baixa carga situa-se entre 1 e 4 kg SVT m⁻³ dia⁻¹.

2.2.4. Vantagens e desvantagens da DA

Segundo Turovskiy & Mathai (2006), as principais vantagens do processo de digestão anaeróbia quando comparado com outros processos de estabilização são:

- A produção de uma fonte de energia utilizável, o biogás. A produção desta energia ultrapassa as necessidades energéticas do processo podendo ser aplicada por exemplo para aquecimento de edifícios das ETAR, para o funcionamento dos compressores de oxigénio no processo de lamas ativadas ou para a produção de energia;
- A redução da massa total de lamas, sendo geralmente destruídos cerca de 30 a 40% dos sólidos voláteis, reduzindo-se assim o custo do seu transporte ao destino final;
- A eliminação de odores desagradáveis das lamas;
- A formação de lamas digeridas que contêm nutrientes como fósforo, potássio, azoto e matéria orgânica que quando aplicada ao solo pode melhorar a fertilidade e a textura do mesmo;

- Uma elevada taxa de destruição de microrganismos patogénicos dependendo do regime de temperatura.

Segundo Turovskiy & Mathai (2006), as principais desvantagens deste processo de estabilização são:

- A necessidade de um investimento inicial elevado para a construção de grandes digestores equipados com sistemas de alimentação, aquecimento e mecanismos de mistura das lamas;
- Tempo de retenção hidráulico longo, no mínimo de 10 dias para ocorrer a estabilização eficaz das lamas e manutenção da população microbiana.
- Grande sensibilidade a variações das cargas poluentes, temperaturas e outras condições ambientais existindo a necessidade de monitorização das condições operacionais.
- A lama digerida ainda apresenta muitas vezes um CQO elevado, existindo a necessidade de se aplicar um tratamento complementar para o cumprimento das normas relativas à introdução no solo.

2.2.5. Biogás

2.2.5.1. Composição e propriedades

O subproduto mais valorizado da digestão anaeróbia é o biogás. Este possui uma baixa densidade, é incolor e quando não apresenta grandes quantidades de impurezas, é inodoro.

O tipo e concentração da mistura dos gases que compõem o biogás estão diretamente relacionados com as características do substrato digerido e com as condições operacionais do processo de digestão anaeróbia (Andreoli et al., 2001).

A Tabela 2.3 pretende demonstrar as características típicas do biogás proveniente da digestão anaeróbia de lamas de ETAR.

Tabela 2.3 – Composição do biogás da DA de lamas de ETAR (Adaptado de Peterson, 2013).

| Componentes | Biogás da DA - Lamas de ETAR | Unidades |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|
| Metano | 60 - 65 | % |
| Dióxido de carbono | 35 - 45 | % |
| Azoto | 1 - 2 | % |
| Oxigénio | 0,05 - 0,7 | % |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,5 - 6800 | ppm |
| Amoníaco | 1 - 7 | ppm |
| Poder calorífico inferior | 5,97 - 6,47 | kWh Nm ⁻³ |

O biogás é composto essencialmente por metano e dióxido de carbono.

O poder calorífico do biogás está relacionado com a presença do metano, ou seja quanto maior for a percentagem de metano, maior será o poder calorífico do biogás, característica muito importante para a produção de eletricidade (Rosso & Stenstrom, 2007).

Embora em quantidades muito reduzidas, o biogás pode conter algumas impurezas, principalmente sulfureto de hidrogénio, responsável pelo mau odor e por alguns problemas nos equipamentos de transformação de biogás em eletricidade. A presença deste composto está relacionada com o tipo de substrato de alimentação e com as condições do processo de digestão anaeróbio (Peterson, 2013).

2.2.5.2. Produção de biogás

A produção de biogás no digestor anaeróbio está diretamente relacionada com a destruição de sólidos voláteis do substrato e a avaliação do processo de estabilização de lamas faz-se pela percentagem desta remoção de sólidos.

A percentagem de sólidos voláteis destruídos depende do tipo de substrato e dos parâmetros de funcionamento do processo de digestão anaeróbia, sendo geralmente de 50 a 65% em digestores anaeróbios em regime mesofílico.

A quantidade teórica de sólidos voláteis degradados num digestor anaeróbio pode ser calculada através da seguinte equação (Liu & Lipták, 2000):

$$V_d(\%) = 13,7 * \ln(TRH(dias)) + 18,9$$

Onde V_d representa a percentagem de sólidos voláteis destruídos e TRH representa o tempo de retenção hidráulico das lamas.

A Tabela 2.4 apresenta a relação entre o tempo de retenção hidráulico e a quantidade de sólidos voláteis destruídos.

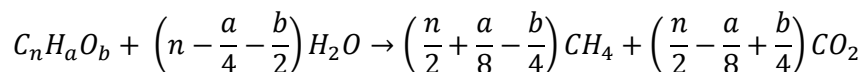
Tabela 2.4 – Relação entre o TRH e a destruição de SVT (Adaptado de Apples et al., 2008)

| TRH (dias) | Destruição SV (%) |
|---------------|----------------------|
| 15 | 56 |
| 20 | 60 |
| 30 | 65 |

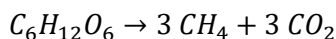
Assim verifica-se que o tempo de retenção hidráulico das lamas é diretamente proporcional ao aumento de sólidos voláteis destruídos (Apple set al., 2008; Turovskiy & Mathai, 2006).

As taxas de produção específica média de biogás variam entre 0,8 e 1,1 m³ biogás kg⁻¹ SV destruído, sendo o poder calorífico médio do biogás (considerando uma composição com 60% de CH₄) de 6,31 kWh m⁻³ biogás (Murphy & Thamisirirroj, 2013).

A produção de metano é função de diversos fatores, nomeadamente, o tipo de resíduo, tipo de reator, temperatura e o teor em sólidos. Com o conhecimento da composição química dos substratos, a quantidade de metano pode ser prevista a partir da fórmula estequiométrica (Buswell & Hatfield, 1936):



Por exemplo, se usarmos glucose pura aequação estequiométrica é:



Assim, 1 kg de glucose produz cerca de 0,27 kg de CH₄, correspondendo a aproximadamente 0,373 m³ de CH₄ em condições de pressão e temperatura normais. A mesma relação pode ser estabelecida considerando que 1 kg de hidratos de carbono produz cerca de 0,35 m³ de CH₄, nas mesmas condições (Murphy & Thamisirirroj, 2013).

2.2.5.3. Produção de energia (Co-geração)

O biogás é considerado um biocombustível neutro e pode ser usado em todas as aplicações estacionárias adequadas ao gás natural. O poder calorífico inferior do biogás varia entre 5,97 e 6,47 kWh m⁻³ dependendo da sua composição em metano, valor este que representa cerca de 50 a 70% do poder calorífico do gás natural (Petersson & Wellinger, 2009).

O biogás tem inúmeras aplicações finais quando comparado com outras energias renováveis. Existem várias tecnologias e equipamento de conversão do biogás em energia, tais como a utilização do biogás em caldeiras, como combustível de motores (quatro tempos, Stirling), para produção de energia térmica e eletricidade (co-geração), para produção de eletricidade em células de combustível e para produção de eletricidade em microturbinas/turbinas a gás.

As propriedades do biogás têm um impacto significativo na escolha da tecnologia/equipamento a utilizar para a sua conversão em calor e/ou eletricidade. Tradicionalmente, o biogás tem sido utilizado como combustível para caldeiras ou para a produção combinada de energia térmica e energia elétrica nos equipamentos de cogeração (CPH). Nestes equipamentos, a produção de eletricidade deriva da queima do biogás e a produção de energia térmica deriva de uma unidade de recuperação de calor que o captura do fluxo de escape do sistema de combustão. Este calor pode ser utilizado no aquecimento do digestor anaeróbio, pré-aquecimento da água de alimentação da caldeira, aquecimento central e para o processamento

da lama digerida. Uma grande vantagem destes sistemas de co-geração prende-se com o facto de estes sistemas poderem ser operados sem a necessidade de purificação do biogás (se os compostos de enxofre forem inferiores a 100 ppm) (Kaparaju & Rintala, 2013).

A eficiência total dos sistemas de cogeração (térmica e elétrica) varia entre valores de 85 a 90%, ou seja, apenas 10 a 15% da energia contida no biogás é desperdiçada. No entanto, o rendimento elétrico (máximo de 40%) ainda é baixo e apenas cerca de 2,4 kWh de energia elétrica é convertida, por m³ de biogás (Kallio, 2010). Portanto, a aplicação destes sistemas de co-geração é reforçada pelo uso eficaz da energia térmica recuperada pela combustão do biogás e gases de escape, sendo importante que o consumidor final desta energia térmica esteja próximo do sistema de co-geração (Deublein & Steinhauser, 2008).

Podemos fazer algumas estimativas médias de correspondência entre o biogás e outras fontes de energia, por exemplo, 1 m³ de biogás corresponde a 1,5 m³ de gás da cidade, 0,3 m³ de gás propano, 0,7 L de gasóleo, 0,8 L de gasolina e 1,3 L de álcool (Kaparaju & Rintala., 2013).

2.2.6. Parâmetros de rendimento da DA

A avaliação do rendimento do processo de digestão anaeróbia pode ser realizada através de quatro parâmetros:

- **Produção específica de gás** (*specific gas production* - SGP) representa a quantidade de biogás produzido por unidade de substrato alimentado ao digestor e pode ser calculado através da seguinte equação:

$$SGP \left(m^3_{biogás} kg^{-1}_{sub\ alim} \right) = \frac{Q_{Biogás} (m^3_{biogás} dia^{-1})}{Q (m^3 dia^{-1}) * S (kg m^{-3})}$$

Onde, $Q_{Biogás}$ representa a taxa de fluxo de biogás, Q representa o caudal de substrato alimentado, e S representa a concentração de substrato alimentado. Este parâmetro é muitas vezes usado para comparar o desempenho de diferentes processos de digestão anaeróbia.

- **Produção específica de gás (metano)** (*specific gas production methane* - SGP) representa a quantidade de metano produzido por unidade de substrato alimentado ao digestor e pode ser calculado através da seguinte equação:

$$SGP \left(m^3_{Metano} kg^{-1}_{sub\ alim} \right) = \frac{Q_{Metano} (m^3_{Metano} dia^{-1})}{Q (m^3 dia^{-1}) * S (kg m^{-3})}$$

Onde, Q_{Metano} representa a taxa de fluxo de metano, Q representa o caudal de substrato alimentado e S representa a concentração de substrato alimentado. Este parâmetro é também muitas vezes usado para comparar o desempenho de diferentes processos de digestão anaeróbia.

- **Taxa de produção de gás** (*gas production rate* - GPR) que representa o biogás produzido por unidade de volume do digestor e de tempo e pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$GPR (m^3_{biogás} m^{-3}_{digestor} dia) = \frac{Q_{Biogás} (m^3_{biogás} dia^{-1})}{V_{Digestor} (m^3)}$$

Onde, $Q_{Biogás}$ representa a taxa de fluxo de biogás e $V_{digestor}$ representa o volume útil do digestor.

- **Rendimento de remoção de substrato** (*substrate removal yield* - η), é um parâmetro adimensional e representa a percentagem de substrato removido do digestor no processo de digestão anaeróbio e pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\eta (\%) = \frac{(S - S_e) (kg m^{-3})}{S (kg m^{-3})} * 100$$

Onde, S representa a concentração de substrato presente no afluente do digestor e S_e representa a concentração de substrato presente no efluente do digestor.

- **Energia específica de conversão da carga orgânica de alimentação** (*Specific Energy Loading Rate* – SELR) é um parâmetro que avalia a conversão da carga orgânica de alimentação em energia (biogás) pelo consórcio de microrganismos presente no interior do digestor. é uma abordagem inovadora para avaliar estabilidade do reator. De acordo com Panter et al. (2011) o parâmetro SELR pode ser calculado de acordo com a seguinte equação

$$SELR (dia^{-1}) = \frac{Q (m^3 dia^{-1}) * [CQO] (kg m^{-3})}{V (m^3) * [SSV] (kg m^{-3})}$$

Onde, Q representa o caudal diário de alimentação, $[CQO]$ representa a concentração de CQO do fluxo de alimentação à entrada do digestor, V representa o volume útil do digestor e $[SSV]$ representa a concentração de SSV do digerido.

Panter et al. (2011) indica que a estabilidade do reator é garantida se o SELR for inferior a $0,4 dia^{-1}$.

2.2.7. Lama Digerida

O efluente formado na digestão anaeróbia (DA), designado de digerido, é outro subproduto do processo bastante valioso e pode ter inúmeras aplicações como, fertilização agrícola e correção de solos, criação de produtos industriais e, quando utilizado novamente no processo de DA pode também ser utilizado como fonte de energia. Este digerido é, em primeiro lugar, um fertilizante minero-orgânico, valioso e rico em nutrientes necessários às plantas. Possui ainda um grande potencial de substituição de fertilizantes minerais (Al Seadi & Lukehurst, 2012).

A Tabela 2.5 apresenta a composição de diferentes tipos de lamas resultantes de diferentes substratos.

Tabela 2.5 – Composição de diferentes tipos de lamas digeridas (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2013)

| Parâmetros | Lama Primária Digerida | Mistura de Lama Ativada e Lama Primária Digerida |
|---|------------------------|--|
| Sólidos totais (ST) | 6 | 3 |
| Sólidos Voláteis (%ST) | 50 | 65 |
| Óleos e Gorduras (%ST) | 11 | 5 |
| Proteínas (%ST) | 18 | 22 |
| Azoto total (N, %ST) | 2 | 3 |
| Fósforo (P ₂ O ₅ , %ST) | 2 | 3 |
| Potássio (K ₂ O, %ST) | 0,4 | 0,4 |
| pH | 7 | 7 |
| Conteúdo energético (kJ/kg) | 11620 | 9296 |

Como podemos constatar, o digerido possui uma concentração de nutrientes que lhe permite ser reutilizado como fertilizante orgânico e um conteúdo energético suficiente para poder ser integrado novamente no sistema de DA ou incinerado para produção de energia.

- **Aplicação do digerido como fertilizante de solo**

A utilização mais sustentável do digerido é a sua aplicação ao solo como fertilizante ou corretivo orgânico, sendo o conceito de fechar o ciclo de nutrientes e a substituição dos fertilizantes fósseis um dos principais desígnios defendidos pela União Europeia.

A forma mais simples de aplicar a lama digerida no solo consiste em introduzir todo o digerido sem qualquer tratamento adicional (Al Seadi et al., 2013). As quantidades e época de aplicação são reguladas pelas legislações da gestão nacional de fertilizantes e pelas boas práticas agrícolas, dependendo das propriedades do solo e do tipo de cultura. Com o objetivo de evitar a perda de nutrientes e problemas de poluição, a maioria dos países europeus adotaram as prescrições da diretiva europeia relativa aos nitratos e tomaram medidas para limitar a sua entrada no solo, aplicando um montante máximo de 170 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de azoto e banindo a aplicação de fertilizantes no Inverno (Diretiva 91/676/EEC, 1991). Esta restrição sazonal implica que na Europa, os digeridos tenham que ser armazenados por um período entre 4 a 9 meses, dependendo das exigências legislativas nacionais.

Para uma maior eficiência económica, a aplicação da lama digerida deve ser efetuada em solos agrícolas próximos da unidade de digestão anaeróbia com o objetivo de minimizar os custos associados ao transporte. No entanto, quando existe a necessidade de se transportar o digerido a longas distâncias poder-se-á optar por algumas técnicas como a desidratação e a separação sólido-líquido do digerido com o objetivo de reduzir o volume das lamas digeridas. Quando a fração sólida e a fração líquida são utilizadas separadamente deve-se ter em consideração as diferentes composições das duas fracções pois ambas contêm os macronutrientes azoto, fósforo e potássio. Contudo a fração líquida é mais rica em azoto e potássio e a fração sólida em fósforo (Al Seadi & Moller, 2003). Assim, a fração sólida deve ser encaminhada para

compostagem e utilizada como corretivo de solo e a fração líquida deve ser utilizada como fertilizante orgânico rico em azoto ou processada e vendida como fertilizante líquido concentrado (Al Seadi et al.,2013).

- **Aplicação do digerido como corretivo de solo**

A fração sólida do digerido pode ser processada por compostagem e o composto resultante pode ser usado como um corretivo multifuncional do solo nas práticas agrícolas e hortícolas ou pode ser utilizado para produção de solo. A aplicação deste composto tem os mesmos efeitos sobre o solo que qualquer outro composto de alta qualidade, como a melhoria da sua qualidade, o aumento da atividade microbiana, melhoria da capacidade de retenção de água, melhoria da capacidade de tampão e do pH e o aumento de nutrientes (fósforo e potássio) disponíveis cobrindo em muitos casos as necessidades das culturas.

A qualidade do composto como corretivo do solo é avaliada através do seu teor em matéria seca, conteúdo em matéria orgânica, pH, teor de nutrientes, tamanho das partículas e granulometria (Al Seadi et al.,2013).

- **Aplicação do digerido como valorização energética**

Sempre que possível o digerido deve ser usado como fertilizante e corretor de solo pois a sua aplicação disponibiliza nutrientes e matéria orgânica com impactos positivos sobre a fertilidade global e armazenamento de carbono. No entanto, por vezes a qualidade do digerido não é adequada para a aplicação ao solo, contendo concentrações elevadas de poluentes químicos.

Em alternativa, nestas situações, o digerido pode ser utilizado como uma fonte de produção energética. O digerido possui ainda um conteúdo energético elevado podendo ser utilizado como substrato da DA, dando origem à formação de biogás, ou poderá ser incinerado para aproveitamento da energia libertada no processo (Al Seadi et al.,2013).

- **Outras aplicações do digerido**

Uma aplicação ainda pouco comum é a utilização da fração sólida do digerido como substituto de palha para as camas dos animais. De acordo com Winandy e Cai (2008) e Spelter et al. (2008), a fração sólida do digerido pode ser utilizada para a produção de materiais de construção, como placas de fibras.

Outro uso potencial é a utilização da fração sólida do digerido como matéria-prima para a produção de bio-pesticidas (Riyby e Smith, 2011) ou para a preparação de carvão ativado (Yuan et al. 2010). O digerido pode também ser utilizado em “vermicultura”, um processo que utiliza as minhocas para a produção de um bio-produto de alta qualidade, que posteriormente é utilizado para alimentação animal. Por último, em países como a China o digerido foi usado como aditivo para alimentação de animais, no entanto tem gerado bastante controvérsia e está sujeito a fortes restrições legislativas e à não-aceitação pública (Al Seadi et al.,2013).

2.3. Consumo energético das ETAR

As estações de tratamento de águas residuais (ETAR) tornaram-se numa das mais importantes infraestruturas da sociedade e o desenvolvimento na procura de novos métodos de tratamento e no aumento da eficiência dos já existentes tem sido constante, especialmente em grandes cidades e países desenvolvidos pois permitem melhorar as condições de saneamento da sociedade, evitando a propagação de pragas e doenças que afligiram os nossos antepassados.

O grande problema associado às ETAR é o seu elevado consumo energético necessário ao funcionamento dos equipamentos de tratamento, bem como ao sistema de transporte e bombagem de água residual (Halim. 2012).

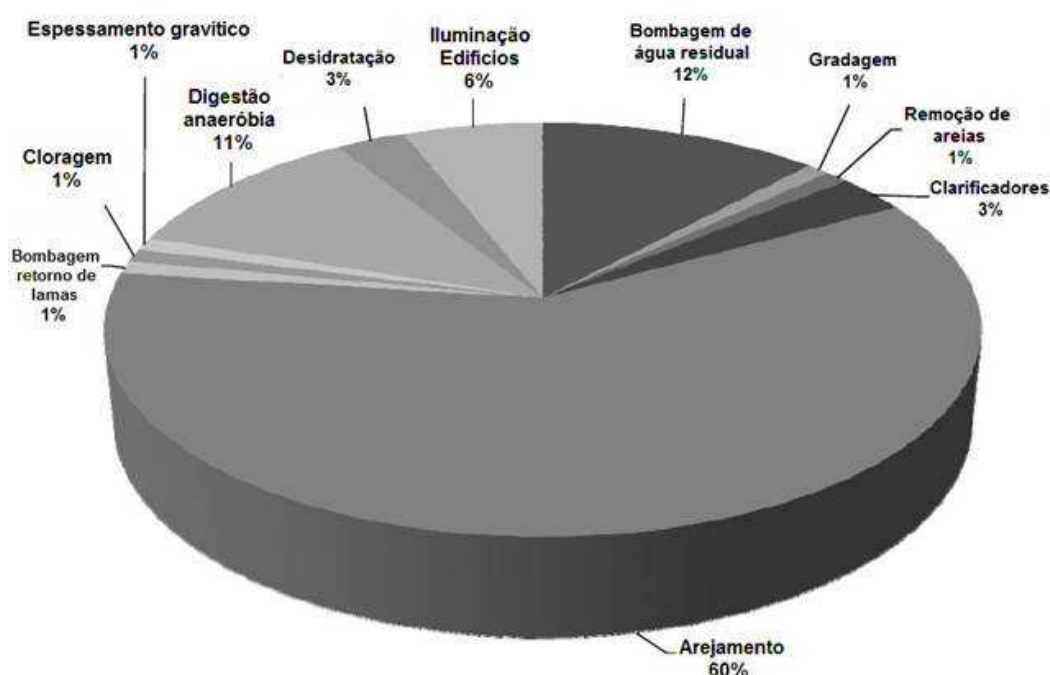


Figura 2.3 – Percentagem média do consumo energético dos diferentes processos nas ETAR (Adaptado de Menendez & Black, 2010)

Diversos estudos apontam para que cerca de 4% de toda a energia gasta nos países desenvolvidos esteja relacionada com as ETAR. Em média uma ETAR consome cerca de 0,283 a 1,223 kWh m⁻³ de água residual tratada. Quando falamos de uma ETAR com sistema de tratamento convencional por lamas ativadas e que serve um caudal diário de 13 000 m³ de água residual, o consumo energético pode chegar aos 15 899 kWh dia⁻¹ o correspondente a 5,8 MWh ano⁻¹ (Menendez & Black, 2010).

A Figura 2.3 representa a percentagem média de consumo energético numa ETAR com tratamento convencional por lamas ativadas. Esta figura apresenta os três principais processos que contribuem para o elevado consumo energético nas ETAR, sendo o principal o arejamento do tratamento biológico representando cerca de 60% do consumo total, devido à grande exigência energética necessária ao contínuo fornecimento de oxigénio para o crescimento dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico. Podemos também realçar o processo de bombagem da água residual que é responsável por mais de 10% do consumo elétrico das ETAR, pois existe a necessidade de transportar a água residual para as diversas etapas

do tratamento. Por último, podemos observar que a digestão anaeróbia é responsável por 10% do consumo energético, devido à necessidade de aquecimento das lamas no tanque de digestão para o crescimento dos microrganismos anaeróbios, no entanto esta energia pode ser compensada pela produção de biogás.

A Figura 2.4 demonstra o balanço do consumo energético (kWh dia^{-1}) numa ETAR com tratamento convencional de lamas ativadas que trata cerca de $37850 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ (Halim, 2012).

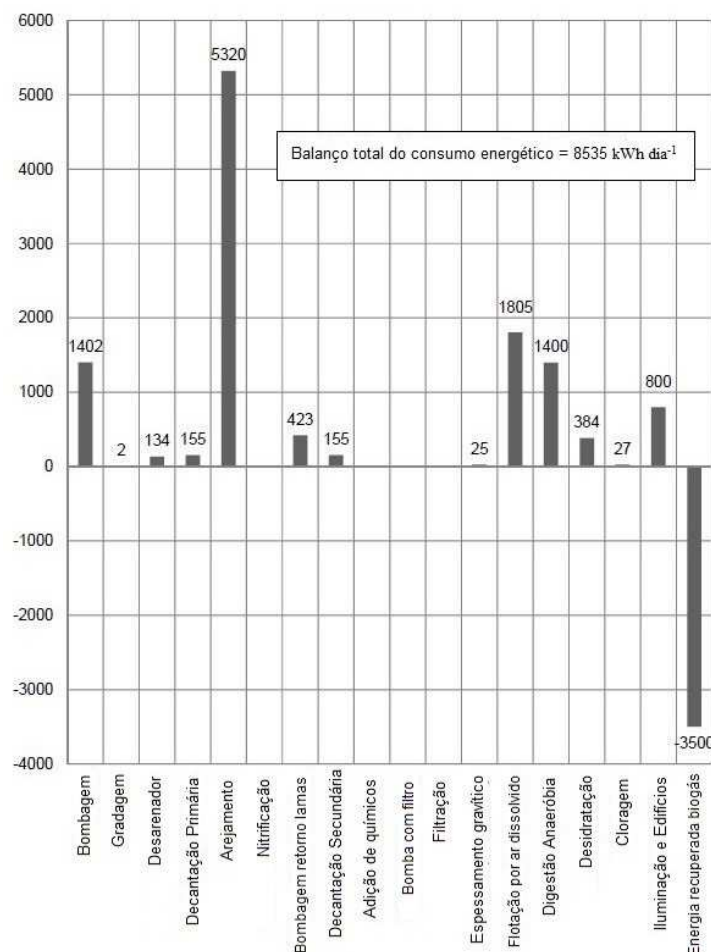


Figura 2.4 – Balanço do consumo energético numa ETAR (Adaptado de Menendez & Black, 2010)

Como se ilustra na Figura 2.4, é possível verificar que o balanço energético nas ETAR entre a energia consumida e recuperada é bastante negativo, representando a energia recuperada cerca de 29% da totalidade da energia consumida (Menendez & Black 2010). No entanto diversos estudos apontam para que o potencial de recuperação de energia numa ETAR seja bastante elevado, podendo mesmo chegar a ser um produtor de energia líquida, fornecendo de energia às cidades através do aumento da eficiência de aproveitamento do potencial energético contido nas lamas e do potencial energético contido no biogás, como referido anteriormente no presente trabalho (Halim, 2012).

Capítulo 3: Caracterização da ETAR do Seixal

3.1. Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) do Seixal

A SIMARSUL, empresa do Grupo Águas de Portugal, é concessionária do Sistema Multimunicipal de Saneamento de Águas Residuais da Península de Setúbal, abrangendo os municípios de Alcochete, Barreiro, Moita, Montijo, Palmela, Seixal, Sesimbra e Setúbal, totalizando um sistema integrado de saneamento, com uma área de 1450 km².

Este sistema foi dimensionado para tratar um caudal diário de águas residuais urbanas de 160 000 m³ dia⁻¹, correspondendo a 1,4 milhões de habitantes equivalentes (HE).



Figura 3.1 – Concelhos abrangidos pela SIMARSUL, S.A. (Adaptado de SIMARSUL, 2014)

A ETAR do Seixal está localizada no concelho do Seixal, freguesia de Paio Pires e foi dimensionada para que no ano horizonte de projeto tenha a capacidade de tratar 13 000 m³ dia⁻¹ de águas residuais urbanas, correspondentes a 67 000 HE.



Figura 3.2 – Concelho abrangido pela ETAR do Seixal (Adaptado de SIMARSUL, 2014)



Figura 3.3 – Representação da planta da ETAR do Seixal (Adaptado de SIMARSUL, 2014)

A água residual urbana chega à ETAR através de uma estação elevatória e sofre um tratamento que visa garantir que a sua descarga possa ser efetuada no meio recetor natural de acordo com a legislação em vigor.

As lamas que são produzidas na ETAR serão utilizadas para valorização agrícola, como corretivos orgânicos depois do tratamento adequado. Uma grande parte dessa lama é aproveitada para valorização energética, através de um sistema de cogeração que converte o biogás em energia elétrica, utilizada nas instalações e nos processos de tratamento. Apesar de a ETAR estar integrada num parque industrial, existe também a preocupação com os odores, tendo sido instalado um sistema de desodorização.

O processo de tratamento adotado pela ETAR do Seixal divide-se em três linhas distintas: tratamento de efluentes (fase líquida), tratamento de lamas (fase sólida) e tratamento do biogás e odores (fase gasosa).

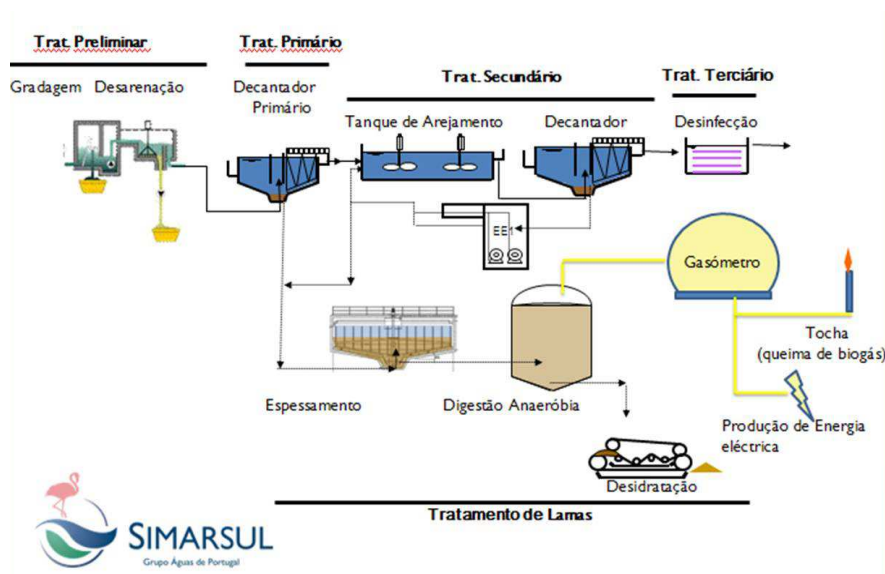


Figura 3.4 – Representação esquemática das linhas de tratamento da ETAR do Seixal (Adaptado de SIMARSUL, 2014)

3.1.1. Tratamento da fase líquida

Embora não seja o foco central deste trabalho, esta é a fase de tratamento mais importante de uma ETAR. O tratamento da fase líquida engloba as seguintes etapas: pré-tratamento, decantação primária, tratamento secundário, decantação secundária, tratamento terciário.

- Pré-tratamento

Após a condução das águas residuais para a ETAR, a água residual é drenada graviticamente até dois tamisadores onde se processa a remoção de partículas sólidas de maiores dimensões. Posteriormente, a água residual passa por dois desarenadores/desengorduradores que para além de retirarem os sólidos de uma malha mais fina (areia), removem também as gorduras. Os resíduos recolhidos no pré-tratamento são tratados num recinto fechado com o objetivo de minimizar os maus odores, acondicionados em contentores e enviados para destino final. As gorduras são tratadas na linha sólida da ETAR.



Figura 3.5 – Câmara de gradados



Figura 3.6 – Desarenador/Desengordurador

- Decantação primária

O objetivo desta etapa é a separação das partículas sólidas em suspensão no efluente. Posteriormente à passagem pelo desarenador/desengordurador, a água residual é encaminhada para dois decantadores primários retangulares do tipo lamelar, onde o tempo médio de retenção é da ordem das 4,7 horas.



Figura 3.7 – Decantador Primário

- Tratamento biológico

Após a passagem da água residual pelo decantador primário, o clarificado é encaminhado para o tratamento biológico. Este tratamento é realizado em três reatores biológicos com arejamento por intermédio de difusores precedidos de seletor biológico. A água residual fica em arejamento 8,9 horas e é encaminhada para três decantadores secundários através de uma câmara de partição onde se procede a separação sólido-líquido durante 15,8 horas.



Figura 3.8 – Reator biológico/lamas ativadas



Figura 3.9 – Decantador secundário

- Tratamento terciário

Para finalizar o tratamento da fração líquida, o clarificado proveniente dos decantadores secundários, passa por um processo de desinfecção através de radiação ultravioleta, com o objetivo de remover os agentes patogénicos.

Após esta etapa de tratamento, a água residual está apta a ser descarregada no meio recetor natural ou para ser reutilizada em fins de segunda linha (combate a incêndios, rega de jardins, lavagem de rua). A qualidade da água residual tratada é monitorizada através de análises físico-químicas e biológicas, comprovando assim que os Valores Limites de Emissão (VLE) são cumpridos.



Figura 3.10 – Desinfecção por Ultravioleta

3.1.2. Tratamento da fase sólida

A linha de tratamento da fase sólida é a etapa conducente à valorização energética (biogás). O presente trabalho foi desenvolvido nesta fase de tratamento, acompanhando o processo de digestão anaeróbia através da valorização da fase sólida. Podemos dividi-lo em três etapas: espessamento, estabilização e desidratação.

- Espessamento

As lamas provenientes da decantação primária (Lamas primárias – LP) não passam por esta etapa de tratamento pois o seu teor em sólidos é elevado. Assim sendo, as LP são diretamente encaminhadas para o tanque de mistura de lamas. Por outro lado, as lamas cuja origem provém do tratamento biológico (lamas ativadas – LA) possuem um baixo teor em sólidos totais, sendo por isso essencial a etapa de espessamento. Esta etapa tem como principais objetivos a redução do seu teor em água e consequente redução de volume. Posteriormente, estas lamas espessadas são enviadas para o tanque de mistura.



Figura 3.11 – Espessamento de lamas ativadas

- Tanque de mistura de lamas (TML)

Neste tanque são introduzidas as lamas primárias (LP) e as lamas ativadas espessadas (LAE), obtendo-se uma mistura composta a que se dá o nome de lamas mistas (LM). Estas são conduzidas para a alimentação dos digestores anaeróbios, numa proporção LP e LA de 40:60 respetivamente (v:v). O tanque de mistura de lamas serve também para homogeneização das lamas.

- Estabilização (Digestão Anaeróbia)

A tecnologia de estabilização de lamas implementada nesta ETAR é a digestão anaeróbia (DA). A ETAR está equipada com dois digestores anaeróbios de fluxo contínuo, que operam em regime mesofílico (35-36°C), com um tempo de retenção hidráulico médio de 13 dias. Como produtos de DA obtemos o biogás, com uma qualidade média de 63% em teor de metano (CH₄) e 34% de dióxido de carbono (CO₂) e uma lama

digerida que será armazenada para posteriormente ser desidratada, que pode ser utilizada para valorização agronómica, caso a sua qualidade cumpra os requisitos legais.



Figura 3.12 – Digestor anaeróbio

- Desidratação de lamas

Este processo é realizado utilizando duas centrífugas, que retiram a água da lama digerida, formando uma lama desidratada que é armazenada em dois silos. Posteriormente, a lama é utilizado para valorização agrícola.



Figura 3.13 – Desidratação do digerido



Figura 3.14 – Digerido desidratado



Figura 3.15 - Silos

- Biogás

O biogás produzido na digestão anaeróbia é armazenado num gasómetro. Posteriormente, o biogás passa por um processo de purificação para eliminação do sulfureto de hidrogénio e é conduzido a um sistema

de co-geração. O processo de co-geração permite que o biogás produzido por DA seja convertido em energia elétrica e térmica, sendo utilizada, para consumo interno da ETAR e para o aquecimento dos reatores de digestão anaeróbia, respetivamente. O biogás em excesso é queimado numa tocha.



Figura 3.16 - Gasómetro



Figura 3.17 - Tocha



Figura 3.18 – Motor de co-geração

3.1.3. Tratamento da linha gasosa

Todas as etapas de tratamento na ETAR que produzam maus odores são efetuados dentro de locais fechados, sendo o ar aspirado e sofrendo um processo de desodorização por via química.



Figura 3.19 – Aspiração do ar no edifício de pré-tratamento



Figura 3.20 – Aspiração do ar no edifício de tratamento de lamas



Figura 3.21 – Desodorização do ar expirado

Capítulo 4: Materiais e métodos

4.1. Origem das lamas

O esquema de tratamento de águas residuais e lamas geradas na ETAR do Seixal, bem como o ponto de recolha das mesmas, pode ser representado pela figura 4.1:

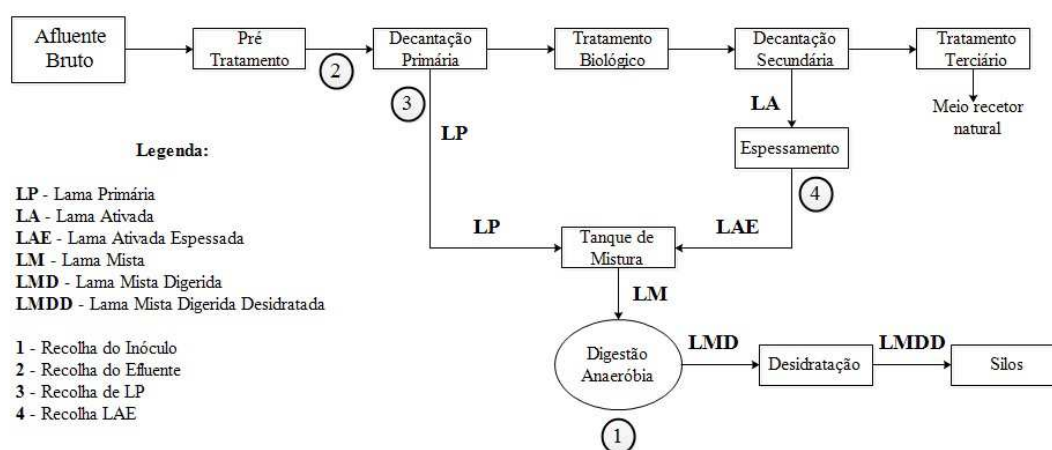


Figura 4.1 – Esquema do tratamento de águas residuais e lamas geradas na ETAR do Seixal

4.2. Recolha e caracterização das amostras

A recolha de amostras foi efetuada em vários órgãos da ETAR do Seixal (Figura 4.1) de modo a obter uma amostra representativa.

As amostras foram recolhidas em garrações de plástico de 5 litros, entre os meses de Outubro de 2014 e Maio de 2015, acondicionadas em malas térmicas e posteriormente conservadas a 4°C.

Tabela 4.1 – Frequência da recolha das amostras

| Data da recolha | Tipo de Amostra | | | |
|-----------------|-----------------|-----|----|-----|
| | EF | INO | LP | LAE |
| 06-10-2014 | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 17-10-2014 | ✓ | | ✓ | |
| 07-11-2014 | ✓ | | ✓ | |
| 28-11-2014 | ✓ | | ✓ | |
| 07-01-2015 | | | ✓ | ✓ |
| 23-01-2015 | | | ✓ | ✓ |
| 27-02-2015 | | | ✓ | ✓ |
| 26-03-2015 | | | ✓ | ✓ |
| 14-05-2015 | | | ✓ | ✓ |
| n | 4 | 1 | 9 | 5 |

EF – Efluente; INO – Inóculo; LP – Lama Primária; LAE – Lama Ativada Espessada

As caracterizações físico-químicas foram realizadas no laboratório do Departamento de Ciência e Engenharia de Biosistemas (DCEB) do Instituto Superior de Agronomia (ISA). Os parâmetros analisados, o tipo de amostras e o método de análise são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Métodos de análise das amostras recolhidas

| Parâmetros | Amostra | Métodos |
|--|----------------|----------------------------|
| pH, CE | EF, LP, LA, IN | Standard Methods (1998) |
| | | Norma Portuguesa NPEN12176 |
| Redox | EF, LP, LA, IN | Standard Methods (1998) |
| Turvação | EF | Standard Methods (1998) |
| ST, SVT, SST, SSV, SDT, SDV | EF, LP, LA | Standard Methods (1998) |
| CQOB, CQOS, CBO5 | EF, LP, LA | Standard Methods (1998) |
| | | Norma Portuguesa NPEN12176 |
| NK, N-NH ⁴⁺ | EF, LP, LA | Standard Methods (1998) |
| P, SO ₄ ²⁻ , CL ⁻ , Na, k, Ca, Mg, Cu, Zn | EF, LP, LA | Standard Methods (1998) |

pH – Potencial de Hidrogénio; CE – Condutividade elétrica; REDOX – Potencial de oxidação redução; ST – Sólidos Totais; SVT – Sólidos Voláteis Totais; SST – Sólidos Suspensos Totais; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis; SDT – Sólidos Dissolvidos Totais; SDV – Sólidos Dissolvidos Voláteis; CQOB – Carência Química de Oxigénio Bruto; CQOS – Carência Química de Oxigénio Solúvel, CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio aos 5 dias; NK – Azoto total; N-NH⁴⁺ – Azoto amoniacal; Pt – Fósforo total; SO₄²⁻ – Sulfatos; CL⁻ – Cloretos; Na – Sódio; K – Potássio; Ca – Cálcio; Mg – Magnésio; Cu – Cobre; Zn – Zinco.

Foram efetuados alguns cálculos auxiliares:

$$\text{Carb\u00f4 total} = \frac{SVT}{1,724}$$

$$C/N = \frac{COT}{NK}$$

A informa\u00e7\u00e3o relativa \u00e0 frequ\u00eancia, tipo de amostras e par\u00e2metros analisados encontra-se descrita no Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Frequ\u00eancia dos par\u00e2metros analisados

| Data da recolha | Amostras | pH | CE | REDOX | Turva\u00e7\u00e3o | S\u00f3lidos | CQO _B | CQO _S | CBO ₅ | NK | N-NH ₄ ⁺ | P _T | SO ₄ ²⁻ | CL ⁻ | EM |
|-----------------|----------|----|----|-------|--------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|----|--------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|----|
| 06-10-2014 | EF | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | |
| | IN | ✓ | ✓ | ✓ | | | | | | | | | | | |
| | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | | | | | | | | | | |
| 17-10-2014 | EF | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | |
| | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | | | | |
| 07-11-2014 | EF | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ | ✓ | |
| | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | | ✓ | | | | | |
| 28-11-2014 | EF | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ | ✓ | |
| | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | | | ✓ | | | | |
| 07-01-2015 | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| | LA | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 23-01-2015 | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| | LA | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 27-02-2015 | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| | LA | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 26-03-2015 | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| | LA | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 14-05-2015 | LP | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| | LA | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |

4.3. Ensaio experimentais

4.3.1. Pr\u00e9-tratamento e misturas de alimenta\u00e7\u00e3o

As misturas de alimenta\u00e7\u00e3o do reator anaer\u00f3bio foram preparadas com diferentes propor\u00e7\u00f5es de lamas prim\u00e1rias e lamas ativadas, Ensaio 1 (100:00), Ensaio 2 (80:20), Ensaio 3 (60:40) e Ensaio 4 (40:60), v/v.

Procedeu-se \u00e0 realiza\u00e7\u00e3o de um pr\u00e9-tratamento mec\u00e2nico utilizando um *Jar-Test* de escala laboratorial com seis p\u00e1s de agita\u00e7\u00e3o, com uma capacidade total de 3,6x10⁻³ m³ e uma velocidade angular de 240 rpm. As misturas de alimenta\u00e7\u00e3o foram pr\u00e9-tratadas durante 60 minutos, em que os primeiros 30 minutos foram realizados com agita\u00e7\u00e3o e 30 minutos subsequentes sem qualquer agita\u00e7\u00e3o. A rela\u00e7\u00e3o entre a car\u00eancia qu\u00edmica sol\u00favel (CQO_S) e a car\u00eancia qu\u00edmica total (CQO_T) e o perfil de pH foram monitorizados antes e ap\u00f3s o tratamento com o objetivo de avaliar o aumento do valor destes par\u00e2metros em cada ensaio.

Posteriormente, as misturas pré-tratadas foram diluídas de forma a simular as condições reais de funcionamento da ETAR do Seixal, na qual o OLR médio utilizado é de $1,62 \pm 0,06 \text{ kg}_{\text{SVT}} \text{ m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$.

A Figura 4.2 ilustra o processo de pré-tratamento efetuado nas diferentes misturas de alimentação.



Figura 4.2 – Pré-tratamento mecânico em equipamento de Jar-Test

4.3.2. Unidade de digestão anaeróbia (DA) à escala laboratorial

A unidade de digestão anaeróbia (DA) à escala laboratorial onde foram realizados os ensaios experimentais consiste num dispositivo automático com um reator contínuo de mistura completa em aço inoxidável, designado de *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR), com um volume útil de 11,56 L e com um painel automatizado, que controla os agitadores mecânicos do tanque de alimentação e do reator de DA, as bombas e o sistema de aquecimento. A unidade de DA laboratorial inclui ainda um medidor de gás (Schlumberger, Alemanha) e um analisador da qualidade do biogás *LMSxi Multifunction* (Data Gás, Reino Unido), responsável pela medição da composição de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

A Figura 4.3. apresenta os componentes da unidade de digestão à escala laboratorial.



Figura 4.3 – Unidade de digestão anaeróbia à escala laboratorial: 1. Tanque de mistura; 2. CSTR; 3. Tanque de recolha de digerido; 4. Bomba de alimentação; 5. Contador de biogás; 6. Analisador de biogás; 7. Painel de controlo

4.3.3. Métodos analíticos

Os parâmetros analíticos foram determinados em cada ciclo de digestão anaeróbia de acordo com o Standard Methods (APHA 2012): pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), Carência química de oxigênio total (CQO_T), Carência química de oxigênio solúvel (CQO_S), azoto total (N_K), azoto amoniacal (N- NH₄⁺) e fósforo total (P_T). A razão C/N foi calculada relacionando o teor de sólidos voláteis totais (assumindo que o teor de carbono são 58% dos sólidos voláteis totais) e o azoto total.

4.3.4. Cronograma e caracterização os ciclos experimentais

Durante o presente trabalho foram realizados um total de 15 TRH de DA, sendo que os primeiros foram realizados com um único substrato LP:LA (100:00) v:v. Nos ciclos seguintes foi introduzido um novo substrato, lama ativada dando origem a mais 3 tipos de ensaios distintos, LP:LA (80:20); LP:LA (60:40); LP:LA (40:60), v:v.

A Tabela 4.4. apresenta o cronograma dos ensaios experimentais desenvolvidos durante o estudo.

Tabela 4.4 – Cronograma dos ensaios experimentais

| | Outubro | | | | Novembro | | | | Dezembro | | | | Janeiro | | | | Fevereiro | | | | Março | | | | Abril | | | | Maio | | | |
|----|---------|---|---|---|----------|---|---|---|----------|---|---|---|---------|---|---|---|-----------|---|---|---|-------|---|---|---|-------|---|---|---|------|--|--|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| FE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

FE- Fase de Estabilização; T0 –LP:LA (100:00) V:V; T1 –LP:LA (80:20) V:V; T2 –LP:LA (60:40) V:V; T3 –LP:LA (40:60) V:V.

Os ensaios de digestão anaeróbia tiveram uma duração global de 227 dias, dividido em 15 tempos de retenção hidráulico (TRH), nomeadamente:

FE- Fase de Estabilização: durante as primeiras 14 semanas, procedeu-se à estabilização do reator. Esta fase teve início a Outubro de 2014, com a utilização do inóculo recolhido no reator utilizado à escala real. Posteriormente, procedeu-se a cargas semanais para renovar a biomassa no interior do reator. Esta fase de estabilização terminou quando se atingiu ma produção constante de biogás, em Janeiro de 2015.

Os ensaios de digestão anaeróbia com diferentes rácios de lama primária e lama ativada (LP:LA) no processo de digestão anaeróbia (DA), nomeadamente, T₀ = LP:LA (100:00); T₁ = LP:LA (80:20); T₂ = LP:LA (60:40); T₃ = LP:LA (40:60), foram todos realizados nas mesmas condições operacionais, garantindo a mesma carga orgânica de alimentação, o mesmo tempo de retenção hidráulico (HRT= 15 dias) (dois HRT por cada ensaio), tendo os ensaios experimentais ficado concluídos em Maio de 2015.

4.3.5. Parâmetros operacionais e eficiências de remoção

Os parâmetros operacionais monitorizados durante os ensaios da DA: taxa de carga orgânica (OLR), taxa de produção de gás (GPR), qualidade do biogás e a produção de gás específico (SGP) em CQO_T, SVT e SSV foram determinados durante todos os ensaios em estudo.

A GPR foi medida diariamente utilizando um medidor de gás (Schlumberger, Alemanha) e a SGP foi igualmente calculada diariamente. Por outro lado, a qualidade do biogás foi medida semanalmente por um analisador de gás LMSxi Multifunction (Data Gás, Reino Unido), proporcionando a leitura das percentagens de metano (CH₄) e do dióxido de carbono (CO₂). Para avaliar a estabilidade do reator, a taxa específica de conversão energética (SELR) foi calculada de acordo com Panter et al. (2011) no fim de cada ciclo, bem como as eficiências de remoção do processo de DA em termos de SVT, SSV e CQO_T.

4.3.6. Produção de energia

Um modelo matemático simplificado proposto por Cano et al. (2015) foi adaptado com o objetivo de avaliar o potencial energético contido por m³ das misturas objeto de estudo, expresso em kWh m⁻³, das diferentes misturas de alimentação utilizadas durante os ensaios experimentais. Esta adaptação foi efetuada através da concentração dos sólidos totais (ST) das diferentes misturas de alimentação e através da eficiência de remoção em termos de CQO_T de cada ensaio de DA.

Foi ainda elaborada outra abordagem, utilizando o volume diário de metano produzido em cada ensaio experimental para estimar a produção de energia por metro cúbico de mistura de alimentação. Os cálculos para ambas as metodologias foram realizados considerando o poder calorífico inferior do metano em condições de pressão e temperatura normais (PTN) de 10,5 kWh m⁻³, de acordo com Petersson & Wellinger (2009).

4.3.7. Análise estatística

Os resultados obtidos durante o presente estudo foram apresentados por meio de valores médios e respetivos desvios padrão, sendo compilados em gráficos simples para promover uma análise mais fácil dos resultados obtidos.

Um gráfico box-plot foi utilizado para comparar o rendimento da produção de metano em cada ensaio experimental. Este gráfico utiliza a distribuição de um conjunto de dados, fornecendo informações importantes, tais como os valores mínimo e máximo, mediana, o número de amostras cujos valores são superiores ou inferiores aos valores observados para a mediana e os valores atípicos presentes no conjunto de dados.

Capítulo 5: Resultados e discussão

Os resultados obtidos no decorrer dos ensaios experimentais e a respetiva discussão são apresentados em forma de artigo científico, submetido à revista **Applied Energy** no dia 30 de Junho de 2014, com o título "*Sewage sludge management as a key-parameter for methane yield improvement*", tendo sido atribuído ao artigo a referência **APEN-D-15-03676**.

COVER LETTER FOR SUBMISSION OF MANUSCRIPT

Date: June 30, 2015

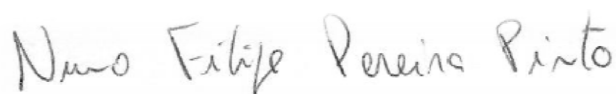
I am enclosing herewith a manuscript entitled “**Sewage sludge management as a key-parameter for methane yield improvement**” for publication in **Applied Energy** for possible evaluation. The Corresponding author of this manuscript is **Nuno Filipe Pereira Pinto** and I would like to undertake that:

- Submitted manuscript is a Research Article;
- All authors of this research paper have directly participated in the planning, execution, or analysis of this study;
- All authors of this paper have read and approved the final version submitted;
- The contents of this manuscript have not been copyrighted or published previously;
- The contents of this manuscript are not now under consideration for publication elsewhere;
- The contents of this manuscript will not be copyrighted, submitted, or published elsewhere, while acceptance by the Journal is under consideration;
- There are no directly related manuscripts or abstracts, published or unpublished, by any authors of this paper;
- My Institute’s (Instituto Superior de Agronomia) representative is fully aware of this submission.

For the above stated I think that the manuscript submitted should be considered for publication.

Thanking you in advance.

Yours Faithfully,

A handwritten signature in dark ink, reading "Nuno Filipe Pereira Pinto". The signature is written in a cursive, slightly slanted style.

Date: June 30, 2015

Sewage sludge management as a key-parameter for methane yield improvement

Pinto, N. ^[1]; Carvalho, A. ^[1]; Pacheco, J. ^[2]; Duarte, E. ^{[1]*}

^[1] Instituto Superior de Agronomia – Departamento de Ciências e Engenharia dos Biosistemas (DCEB),
Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

^[2] SIMARSUL – ETAR do Seixal – Avenida Luísa Todi, 300, 3º, 2900-452 Setúbal, Portugal

*Corresponding author: eduarte@isa.ulisboa.pt

Tel: + 351 21 3653425; Fax: +351 21 365 31 95

Abstract

The aim of this work was to study the upgrade of methane yield using different proportions of primary sludge (PS) and waste activated sludge (WAS) after a mechanical pre-treatment as feed stream on the anaerobic digestion (AD) process in a medium size municipal wastewater treatment plant (WWTP). The feasibility of the energy bioconversion through AD process was evaluated in an experimental work performed during seven months in a lab-scale continuous stirred-tank reactor (CSTR). Those assays were kept under mesophilic conditions ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) with a hydraulic retention time (HRT) of 15 days, keeping an organic loading rate (OLR) of $1.62 \pm 0.06 \text{ kg TVS m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ to simulate the real scale operation conditions.

Four different trials with different proportions of PS: WAS (v/v), identified as T0 (100:0), T1 (80:20), T2 (60:40) and T3 (40:60), were developed along the experimental study.

Process performance and stability were monitored based on the quantification of several key parameters such as specific gas production ($\text{SGP}_{\text{Biogas}}$), specific methane production ($\text{SGP}_{\text{Methane}}$), gas production rate (GPR) and specific energy loading rate (SELR) in order to select the most appropriate ratio, considering the energy integration at real scale conditions. The results achieved can be considered as outcomes to elaborate a new sludge management scenario to be implemented on real scale reducing WWTP energetic needs.

Keywords: anaerobic digestion, PS:WAS ratios, sludge management practices, WWTP energy balance

1. Introduction

The exponential growth of population associated with the pressures of human activities on a global scale has caused drastic changes in the biosphere, which can lead to an irreversible transformation on the life quality in our planet [1].

Feasible drinking water sources and consistent wastewater treatment methodologies have become the major focus of research studies all over the world. Demand for energy sources and power generation became the main goal in advanced technologies to overcome energy costs associated with water and wastewater treatments [2, 3].

The world's primary energy consumption reached 13371.0 million tonnes of oil equivalent in 2012, growing by 52.3% over the last 20 years. The excess and useless use of fossil fuels has accelerated the depletion of global non-renewable resources and climate change. The world is facing severe, critical shortages of energy, as well as unprecedented challenges. Developing sustainable technologies have become of the utmost importance in response to the rising energy demands. One alternative to fossil fuels is renewable methane-rich biofuel produced through anaerobic digestion (AD) of biomass such as sewage sludge, contributing to reaching the 2020 EU objectives [4]. The increasing activities in wastewater treatment in recent decades have caused a continuing increase in production amount of sludge [5]. Sludge treatment and disposal has become a foremost problem, and sludge production is expected to increase significantly in the future, due to the stringent environmental regulations [6, 7].

AD is widely used in wastewater treatment plants (WWTP) for the stabilization of mixed sludge (MS), a mixture of primary sludge (PS) and waste activated sludge (WAS). PS is generated during physical treatment in primary settlers, whereas WAS is generated in the biological treatment process of WWTP [8]. Moreover, it is important to highlight that sludge management costs are around 50-60% of the total wastewater treatment plant operating costs [6, 7] and the challenge is to propose new solutions that can be adapted in the conventional real-scale WWTP, using AD of mixed sludge as a bioconversion technology, upgrading the plant energy balance.

According with literature [9, 10], mixed sludge as a single feed stock is characterized by low C/N ratio (less than 10) and relatively low anaerobic biodegradability, once complex substrate present in sludge requires longer retention time and larger digester volume. Furthermore, once hydrolysis has been recognized as the rate-limiting step in sludge AD process, to overcome this barrier, a pre-treatment could be applied to enhance biogas production, releasing the intracellular matter by rupturing the microbial cell wall [6, 11, 12].

Although nowadays AD is considered an economic and environmentally friendly technology, a major and essential part of a modern WWTP, AD presents certain limitations that could be overcome with new approaches [13]. According with literature enrolled in the field of anaerobic digestion (AD) of sewage sludge, two major concerns are the improvement of the organic solids degradation efficiency and the methane production in the mesophilic AD process [11, 14, 15, 16, 17].

Also, knowledge-based decision support systems (DSSs) and life cycle assessment (LCA) methods are used to facilitate an appropriate or optimal WWTP design with different objectives and requirements [18, 19]. However, so far these are limited to conventional wastewater treatment systems and the results are largely dependent on the data quality and their specifications [20, 21].

Meanwhile the consideration of the plant energy balance and energy self-sufficiency seems to be a big challenge to accomplish the 2020 EU objectives. Therefore, it is important for the WWTPs to reduce the energy demand of the processes towards energy self-efficiency, via using energy-efficient equipment and configuration optimization. Some

examples of energy-neutral and net-energy-positive WWTPs with detailed information have been reported by different researchers [22, 23].

However, limited information can be found in the literature on integration of both mechanical pre-treatment and sludge management practices to enhance methane taking in account the constraints that a medium conventional WWTP face to implement new process modifications.

The current article aims at filling this gap by considering several ways of ensuring positive energy balance of wastewater treatment throughout the management of PS and WAS according to their physical/chemical composition and energy content. The feasibility of anaerobic digestion of MS with different feed proportions after a mechanical pre-treatment was investigated in this study, at 35°C. Operational parameters were chosen according to a medium size Portuguese municipal WWTP. Continuous experiments were performed to evaluate the methane production yield at different feed ratios. To support the experimental results obtained during AD trials, other approach was followed to predict the methane production based on the energetic potential of each mixture, adapting a mathematical model previously developed. The results were compared to those obtained from the reactor treating sewage sludge at real scale. The data obtained from this research could provide a new sludge management scenario to be implemented with minor modifications, reducing WWTP energetic needs.

2. Material and Methods

2.1. Wastewater sludge

The wastewater sludges used in this study were primary sludge (PS) and thickened waste activated sludge (WAS) obtained from a full-scale municipal wastewater treatment plant (WWTP) in Seixal, south of Lisbon, Portugal, currently treating an average inlet of 13,000 m³day⁻¹, corresponding to a population of approximately 67,000 inhabitant's equivalents (IE). The wastewater treatment facility includes unit processes such as primary clarification, secondary biological treatment (without nutrient removal) and disinfection as a tertiary treatment. All samples were collected twice a month, stored and transported to the laboratory where they were kept at 4°C for subsequent experiments. The main characteristics of PS and WAS used in this study are shown in Table 1.

2.2. Experimental set-up

2.2.1 Pre-treatment of feeding mixtures

Four different feeding mixtures were prepared with different PS and WAS proportions: T0 (100:0); T1 (80:20); T2 (60:40) and T3 (40:60), v/v. The mechanical pre-treatment of each feeding mixtures was carried out using a lab scale Jar-test (with six stirrer paddles, a total capacity of 3.6x10⁻³ m³ and an angular speed of 240 rpm). Feeding mixtures were pre-treated for 60 minutes in two steps with the same working time: first step with stirring and the second step without stirring. After this procedure the pre-treated samples were diluted with tap water to keep the total solids (TS) concentration between 3% and 4% to feed the AD reactor according to the experimental design, to simulate the real-scale conditions. The ratio between soluble chemical oxygen demand (SCOD) and total chemical oxygen demand (TCOD) for untreated and treated samples was determined and the pH profile was followed during assays.

Table 2 shows the effect of mechanical pre-treatment in terms of SCOD/TCOD ratio.

2.2.2. Lab-scale experiment

The Lab-scale AD-unit where trials were performed consists of an automatic device, equipped with a heated stainless steel continuous stirring tank reactor (CSTR) as digester ($V_{\text{work}} = 11.56 \text{ L}$) a board panel to control mechanical stirrers of feeding tanks and AD reactor, pumps and the heating system. The pilot unit includes a gas meter (Schlumberger, Germany) and an LMSxi Multifunction Gas Analyser (Gas Data, United Kingdom), providing quality results in composition of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2). Biogas is collected on a gas holder and burned on a flare system. All the components of the AD lab-scale unit are presented in Figure 1.

The AD reactor was inoculated with 4 L of active biomass from the mesophilic full-scale anaerobic digester of WWTP in Seixal. The feeding pump and stirrer were temporized to work simultaneously once a day. The digester stirrer was synchronized to operate with a delay to promote the retention of active biomass inside the digester. The start-up was developed during 3 months until steady-state conditions were achieved. On a daily basis inlet and outlet flows, reactor temperature and biogas production (L d^{-1}) were measured and converted to temperature and pressure normal conditions. Dynamic mesophilic ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) continuous lab-scale trials with a hydraulic retention time (HRT) of 15 days were performed during 120 days, divided in four trials (T0, T1, T2 and T3) that comprise feeding mixtures and digestates streams. During the study an average organic loading rate $\text{OLR} = 1.62 \pm 0.06 \text{ kg}_{\text{TVS}} \text{ m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ was established to simulate the real scale operation conditions.

2.2.3. Analytical Methods

Parameters were determined twice per trial according to Standard Methods [24]: pH, electrical conductivity (EC), total solids (TS), total volatile solids (TVS), total suspended solids (TSS), total volatile suspended solids (TVSS), total chemical oxygen demand (TCOD), soluble chemical oxygen demand (SCOD), total kjeldahl nitrogen (TKN), ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) and total phosphorus (TP). The total carbon content (TOC) of feedstocks was calculated assuming that is 58% of the volatile solids. Carbon/nitrogen (C/N) ratio was calculated by dividing the TOC by total nitrogen. Table 3 describes the average characterization and standard deviation of the feeding mixtures and digestates used in AD trials.

2.2.4. Operational parameters and removal efficiencies

The process parameters: organic loading rate (OLR), gas production rate (GPR), biogas quality and specific gas production (SGP) based on TCOD, TVS and TVSS were followed during experimental trials. GPR was measured daily using a gas meter and biogas quality in terms of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) was determined weekly by a gas analyser. One of the criteria to evaluate the digester stability is defined as specific energy-loading rate (SELR), according to literature [25], who considers a stable condition when $\text{SELR} < 0.4 \text{ d}^{-1}$. This parameter is the ration between daily feed organic load (expressed in TCOD) and active biomass inside of the reactor (expressed in TVSS). Regarding digester performance, this was assessed calculating the efficiency removal of each trial based on TVS and TVSS. Table 4 shows the operating and process performance obtained from Lab-scale trials and Figure 3 represents the methane yield achieved in each trial under study.

2.2.4. Energy feasibility

In order to evaluate the energy production (E), expressed in $\text{kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$ in an anaerobic process, a simplified mathematical model previously proposed [23] was adapted to assess the energetic content in the different feeding mixtures used during this study. This adaptation was carried out using the total solids of the feeding mixtures and AD process yield based on TCOD.

Another approach was done using the average experimental methane daily production for each trial to predict the energy production by cubic meter of each feeding mixture.

The calculations for both methodologies employed were performed considering the lower methane calorific value of 10.5 kWh m^{-3} according with literature [26].

2.2.5. Statistical analysis

The results obtained during the present study were presented through average values and respective standard deviations, being compiled in simple graphics to promote an easier analysis of the data obtained.

A box-and-whisker plot was created to compare methane yield along the experimental trials developed. This graphic was prepared using the distribution of a dataset, providing important information such as maximum and minimum values, median, the number of samples higher and lower than the median and outliers present in dataset.

3. Results and discussion

3.1. Mechanical pre-treatment: effect on feeding mixtures characteristics

Table 1 shows the main characteristics of primary sludge (PS) and waste activated sludge (WAS) used during experimental assays. Regarding C/N ratio of the primary and waste activated sludges we can predict that the increment of PS in the feeding mixture as inlet flow to AD reactor can enhance the methane yield.

Primary sludge (PS) used in the experimental assays contained in average a high percentage of total volatile solids on total solids and SCOD/TCOD ratios are in accordance with other researches [27, 28].

The characteristics of WAS analyzed in terms of SCOD/TCOD (1%) and TVS/TS (78%) are in accordance with the values presents in literature [29, 30] 1.5% and 80%, respectively.

The effects of the mechanical pre-treatment are presented in terms of the increment of solubilisation, comparing the ratios between SCOD/TCOD in untreated and treated feeding mixtures.

The solubilisation expressed in COD parameter is the most reliable indicator of a pre-treatment efficiency [31, 32, 33] and could be associated with anaerobic digestion performance.

Results show that the implementation of the mechanical pre-treatment promotes an increment in the solubilisation ratios up to 38% of treated samples (Table 2). Also the pre-treatment lead to an improvement of pH values between 0.5 and 0.7. The resulting increase of readily available organic matter in sludge samples leads to a higher methane yield in the anaerobic digestion process.

3.2. Overall performance of AD trials

3.2.1. Feeding mixtures and digestates characterization

In order to keep an average organic loading rate (OLR) of $1.62 \pm 0.06 \text{ kg}_{\text{TVS}} \text{ m}^{-3} \text{ day}^{-1}$, during experimental assays, as proposed in other studies [34], appropriated dilutions were applied to the sludge samples collected from a real-scale wastewater treatment plant (WWTP), in which main characteristics have been shown in Table 1. Physico-chemical analyses of feeding mixtures (influent) and output sludge (digestate) of each trial are compiled in Table 3.

The different proportions of PS and WAS in each trial explained the differences observed in the physicochemical parameters measured. These data are in accordance with literature [35]. Increasing the WAS proportion lead to a slight increase in the pH and a decrease in EC and C/N ratio of the influent, due to the reduction of carbon availability for digestion by anaerobes, once was already consumed by aerobic biomass.

These results could be justified with the data shown in Table 2, assuming T0 trial as the reference scenario, a decrease of SCOD/TCOD for T1, T2 and T3 trials of 16%, 26% and 42%, respectively.

3.2.2. AD stability and performance: operational parameters

Table 4 presents the operational parameters and removal efficiencies along the experimental assays, keeping the same OLR and HRT.

Comparing the four trials it is obvious that the performance of T0 in terms of biogas production rate achieved the highest value of $794 \text{ NmL L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ at steady state conditions with 70% of methane content. Along trials T1, T2 and T3 this operational parameter decreased 5%, 14% and 27%, respectively. The same behaviour was observed for specific methane production ($\text{SGP}_{\text{Methane}}, \text{mL gTVS}^{-1}_{\text{FEED}}$) but with higher decrement: T1 (7%); T2 (15%) and T3 (41%). Analysing specific methane production expressed in COD ($\text{SGP}_{\text{Methane}}, \text{mL gCOD}^{-1}_{\text{FEED}}$) we can see that a similar tendency was registered, even if less pronounced, setting on a range between 14% and 35%.

TCOD, SCOD and TVSS removal efficiency in trial T0 were higher than those obtained in T1, T2 and T3 (Table 4). Specifically, the TVSS reduction achieved in T0 was 60%, which was 27% higher than that obtained in T3. As previously discussed, considering the increase of the proportion of WAS in the feeding mixture, it is clear that $\text{SGP}_{\text{Methane}}$ is influenced due to the smaller C/N ratio and less organic matter readily available for digestion. So, by increasing the percentage of WAS in feeding mixture a decrease in the methane yield was observed, as shown in Figure 2. Nevertheless, and considering the different feeding mixtures applied to AD unit, the SELR ratio was always maintained below 0.4^{-1} during the entire operation for the average OLRs assumed. These results show that at mesophilic range, the AD system worked in stable conditions, which is in accordance with the studies demonstrated in previous researches [36, 37].

Figure 3 shows a decrease in the daily methane production per m^3 of feeding mixtures with decreasing proportions of primary sludge used in mixtures. In T0, an average of 8.1 m^3 of methane per m^3 of primary sludge fed was achieved, while the average of the following trials was, respectively, 7.4, 6.9 and 4.9 m^3 of methane per m^3 of feeding mixture fed. Comparing the T0 with the following trials, decrements were 9%, 15% and 40%, respectively, matching with the values obtained previously with SGP decrement.

3.3. Energetic potential

To evaluate the energetic potential (E) of each trial (E_0, E_1, E_2, E_3) and taking into account the lower methane calorific value (LMCV) of 10.5 kWh m^{-3} [26] we considered three different methodologies to understand the process behaviour. In the first methodology we applied a theoretical formula resulting from a previous study previously developed [23], considering an average value AD process yield ($\eta_{AD} = 0.45$) according to experimental values from sewage sludge [38]. In this case, for E_0 we have an estimated production of $55.76 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$, for E_1 we have $58.48 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$, for E_2 we have $56.95 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$ and for E_3 the previewed energetic potential is of $55.08 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$.

In the second methodology we have selected to use the real parameter values obtained through the specific AD process, considering these values to recalculate the model proposed [23] by using the total solids concentration (c) according to experimental values from the different feeding mixtures (Table 3) and applying the η_{AD} value expressed in TCOD achieved for each trial (Table 4). The energetic potential (E) obtained were: $E_0 = 64.30 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$, $E_1 = 60.95 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$, $E_2 = 56.83 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$ and $E_3 = 53.75 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$.

The final methodology was applied using a direct conversion of the experimental methane production achieved during the trials assuming the methane LMCV for normal conditions. The results obtained for the different trials were: $E_0 = 84.42 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$, $E_1 = 77.07 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$, $E_2 = 71.93 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$ and $E_3 = 54.50 \text{ kWh m}^{-3}_{\text{sludge}}$. Analysing this methodology we can observe a decrement in the energy potential of 9%; 15% and 35% respectively, between the different trials.

The results obtained through the applied methodologies suggest that the increasing the PS proportion in feeding mixture leads to a higher energy potential capture. Attending that a common ratio verified on WWTP is 40% of PS and 60% of WAS (simulated in T3 trial) the results obtained in the different trials can provide an important support tool that could be easily implemented at real scale. The optimization of AD reactors feeding through the control of sludge streams (PS:WAS) could be used to highly improve WWTP sludge management, therefore the capture of more energy and the decrease of associated costs.

Conclusions

Mesophilic lab-scale digesters were operated in a semi-continuous mode to treat different feeding mixtures of primary and waste activated sludges at a medium OLR ($1.62 \pm 0.06 \text{ kg}_{\text{TVS}} \text{ m}^{-3} \text{ day}^{-1}$). To improve sludge degradability, the mechanical pre-treatment integrated before the sludge underwent mesophilic digestion achieved increments in SCOD/TCOD ratio between 23% and 38%. Also the pre-treatment lead to an improvement of pH values between 0.5 and 0.7.

Assuming T0 as a reference scenario, with the increment of WAS proportion, methane yield decreased 7%, 15% and 41% for each trial. These results are in accordance with the energetic potential predicted for each trial, following the same behaviour profile, decreasing 9%, 15% and 35% for T1, T2 and T3.

This research can contribute as a support tool that could be implemented in an easy way to improve the management of the different sludges streams (PS: WAS) to feed the AD reactor, at real scale, aiming the capture of more energy and decreasing the costs associated.

References

- [1] Hess, T.M.; Lennard, A.T.; Daccache, A. (2015) Comparing local and global water scarcity information in determining the water scarcity footprint of potato cultivation in Great Britain. *Journal of Cleaner Production* 87: 666-674. DOI:10.1016/j.jclepro.2014.10.075
- [2] Gude, V. G. (2015) Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 52-68. DOI:10.1016/j.rser.2015.01.055

- [3] Mahdy, A.; Mendez, L.; Ballesteros, M.; González-Fernández, C. (2014) Algaculture integration in conventional wastewater treatment plants: Anaerobic digestion comparison of primary and secondary sludge with microalgae biomass. *Bioresource Technology* 184: 236-244. **DOI:10.1016/j.biortech.2014.09.145**
- [4] Zhen, G.; Lu, X.; Li, Y.; Zhao, Y. (2014) Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion. *Applied Energy* 128: 93-102. **DOI:10.1016/j.apenergy.2014.04.062**
- [5] IEA - International Energy Agency (2014) CO₂ emissions from fuel combustion highlights (2014 EDITION) Available on: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuel-combustion-highlights-2014.html>
- [6] Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y. (2011) Ultrasonic pretreatment of sludge: a review. *Ultrasonic Sonochemistry* 18 (1): 1-18. **DOI:10.1016/j.ultsonch.2010.02.014**
- [7] Coma, M., Rovira, S., Canals, J., Colprim, J. (2013) Minimization of sludge production by a side-stream reactor under anoxic conditions in a pilot plant. *Bioresource Technology* 129: 229-235. **DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.055.**
- [8] Poschl, M.; Ward, S.; Owende, P. (2010) Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways. *Applied Energy* 87: 3305-3321. **DOI:10.1016/j.apenergy.2010.05.011**
- [9] Rajagopal, R.; Masse, D.; Singh, G. (2013) A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology* 143:632–641. **DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.030**
- [10] Chen, Y.; Cheng, J.; Creamer, K. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology* 99: 4044–4064. **DOI:10.1016/j.biortech.2007.01.057**
- [11] Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., Dewil, R. (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (6): 755-781. **DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002**
- [12] Mottet, A.; François, E.; Latrille, E.; Steyer, J.; Déléris, S., Vedrenne, F. (2010) Estimating an aerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal* 160:488–496. **DOI:10.1016/j.cej.2010.03.059**
- [13] Strong, P.J., McDonald, B., Gapes, D.J. (2011) Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: a comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment. *Bioresource Technology* 102 (9): 5520-5527. **DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.027**
- [14] Ruiz-Hernando, M., Martín-Díaz, J., Labanda, J., Mata-Alvarez, J., Llorens, J., Lucena, F., Astals, S. (2014) Effect of ultrasound, low-temperature thermal and alkali pre-treatments on waste activated sludge rheology, hygienization and methane potential. *Water Research* 61 (15): 119-129. **DOI: 10.1016/j.watres.2014.05.012**

- [15] Wang, Q., Ye, L., Jiang, G., Jensen, P.D., Batstone, D.J., Yuan, Z. (2013) Free nitrous acid (FNA)-based pretreatment enhances methane production from waste activated sludge. *Environmental Science and Technology* 47 (20): 11897-11904. **DOI: 10.1021/es402933b**
- [16] Schievano, A., Tenca, A., Scaglia, B., Merlino, G., Rizzi, A., Daffonchio, D., Oberti, R., Adani, F. (2012). Two-stage vs single stage thermophilic anaerobic digestion: comparison of energy production and biodegradation efficiencies. *Environmental Science and Technology* 46 (15): 8502-8510. **DOI: 10.1021/es301376n**
- [17] Mudhoo, A. (2012) *Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*, 1st, ed. Wiley, New Jersey.
- [18] Righi, S.; Oliviero, L.; Pedrini, M.; Buscaroli, A.; Casa, C. (2013) Life cycle assessment of management systems for sewage sludge and food waste: centralized and decentralized approaches. *Journal of Cleaner Production* 44: 8-17. **DOI:10.1016/j.jclepro.2012.12.004**
- [19] Lemos, D.; Dias, A.; Gabarrell, X.; Arroja, L. (2013) Environmental assessment of an urban water system. *Journal of Cleaner Production* 54: 157-165. **DOI:10.1016/j.jclepro.2013.04.029**
- [20] Garrido-Baserba, M.; Hospido, A.; Reif, R.; Molinos-Senante, M.; Comas, J.; Poch, M. (2014) Including the environmental criteria when selecting a wastewater treatment plant. *Environmental Modeling & Software* 56: 74-82. **DOI:10.1016/j.envsoft.2013.11.008**
- [21] Wang, X.; Liu, J.; Ren, N.; Yu, H.; Lee, D.; Guo, X. (2012) Assessment of multiple sustainability demands for wastewater treatment alternatives: a refined evaluation scheme and case study. *Environmental Science & Technology* 46 (10): 5542-5549. **DOI: 10.1021/es300761x**
- [22] Tervahauta, T., Bryant, I., Leal, L., Buisman, C., Zeeman, G. (2014) Improved energy recovery by anaerobic grey water sludge treatment with black water. *Water* 6 (8): 2436-2448. **DOI: 10.3390/w6082436**
- [23] Cano, R.; Pérez-Elvira, S.I.; Fdz-Polanco, F. (2015) Energy feasibility study of sludge pretreatments: a review. *Applied Energy* 149: 176-185. **DOI:10.1016/j.apenergy.2015.03.132**
- [24] APHA: American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater (2012) 22nd Edition. American Public Health Association, Washington DC.
- [25] Panter, K. & Nilsen, P. J. (2011) Old dog performs new tricks – an update on Chertsey – The role of enhanced steam explosion in a thermal hydrolysis plant. 16th European Biosolids and Organic Resources Conference
- [26] Petersson, A. Wellinger, A. (2009) Biogas upgrading technologies–developments and innovations, IEA Bioenergy Task 37. Assessed in: http://www.iea-biogas.net/_download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf
- [27] Astals S., Esteban-Gutiérrez M., Fernández-Arévalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J. L., Mata-Alvarez J. (2013) Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modeling study. *Water Research* 47: 6033–6043. **DOI: 10.1016/j.watres.2013.07.019**

- [28] Huoqing, G.; Jensen, P.D.; Batstone, D. J. (2010) Pre-treatment mechanisms during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. *Water Research* 44: 125-130. DOI:10.1016/j.watres.2009.09.005
- [29] Kim, J.; Yu, Y.; Lee, C. (2013) Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperature: Effects on sludge disintegration, methane production and methanogen community structure. *Bioresource Technology* 144: 194-201. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.115
- [30] Feng, Y.; Zhang, Y.; Quan, X.; Chen, S. (2014) Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron. *Water Research* 52: 242-250. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.072
- [31] Ruffino, B.; Campo, G.; Genon, G.; Lorenzi, E.; Novarino, D. Sabilia, G.; Zanetti, M. (2015) Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: performance, energy and economical assessment. *Bioresource Technology* 175: 298-308. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.071
- [32] Valo, A., Carrère, H., Delgenès, J.P. (2004) Thermal, chemical and thermo-chemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79:1197-1203. DOI: 10.1002/jctb.1106
- [33] Park, C., Lee, C., Kim, S., Chen, Y., Chase, H. (2005) Upgrading of anaerobic digestion by incorporating two different hydrolysis processes. *Journal Bioscience Bioengineering* 100(2): 164-167. DOI:10.1263/jbb.100.164
- [34] Braguglia, C. M.; Gianico, A.; Gallipoli, A.; Mininni, G. (2015) The impact of sludges pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: role of the organic load. *Chemical Engineering Journal* 270: 362-371. DOI:10.1016/j.cej.2015.02.037
- APHA, 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22nd Edition. American Public Health Association, Washington DC.
- [35] Huang, C.P., Wang, J.M., 2014. Specific chemical interactions between metal ions and biological solids exemplified by sludge particulates. *Bioresource Technology* 160: 32–42. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.043
- [36] Gou, C., Yang, Z., Huang J., Wang, H., Xu, H., Wang L. (2014). Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co- digestion of waste activated sludge and food waste. *Chemosphere* 105: 146-151. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.018
- [37] Fernandez-Rodríguez, J., Pérez, M., Romero, L.I. (2013) Comparison of mesophilic and thermophilic dry anaerobic digestion of OFMSW: kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal* 232: 59–64. DOI:10.1016/j.cej.2013.07.066
- [38] Metcalf & Eddy (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, Boston. 1819 pp

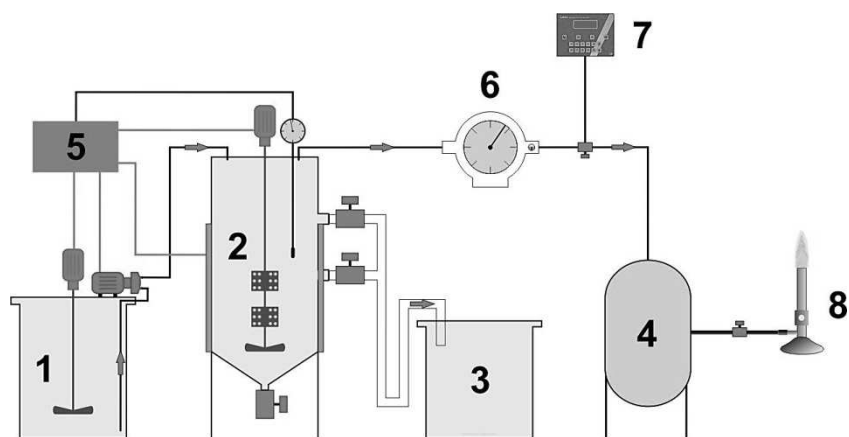


Figure 1 – Flow diagram of the process and components of AD lab-scale unit: 1 – Feeding Mixture Tank; 2 – CSTR; 3 – Digestate collection tank; 4 – Gas holder; 5 – Board panel; 6 – Gas meter; 7 – Gas analyser; 8 – Flare system

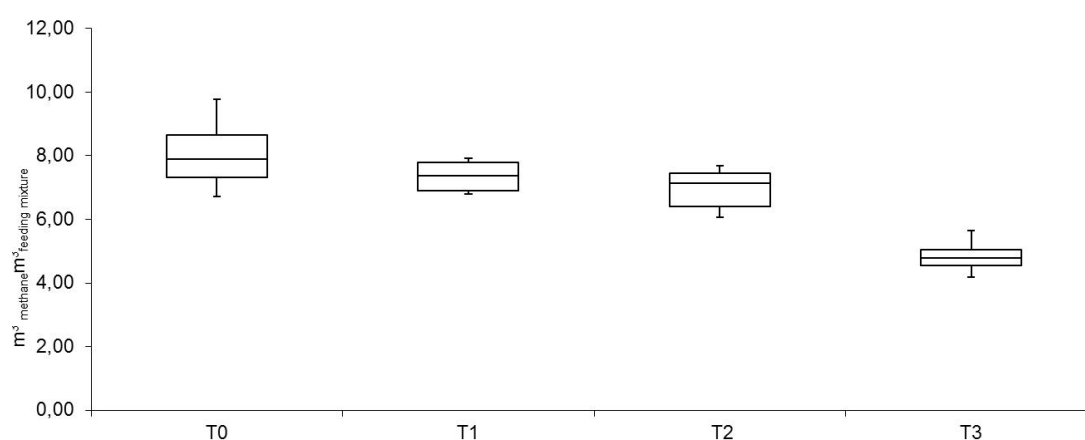


Figure 2 –Methane production (m^3) per m^3 of feeding mixtures in each trial

Table 1 –Main characteristics of PS and WAS used in AD trials

| | PS (n=9) | WAS (n=5) |
|--|-------------------|------------------|
| TCOD ($\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$) | 64.23 ± 3.12 | 23.84 ± 2.29 |
| SCOD ($\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$) | 4.13 ± 1.75 | 0.22 ± 0.12 |
| SCOD/TCOD (%) | 6 | 1 |
| pH | 5.50 ± 0.39 | 6.43 ± 0.17 |
| EC (mS cm^{-1}) | 16.36 ± 1.13 | 4.09 ± 0.50 |
| TS (g L^{-1}) | 54.59 ± 2.20 | 23.80 ± 1.39 |
| TVS (g L^{-1}) | 36.35 ± 3.21 | 18.51 ± 2.50 |
| TVS/TS (%) | 66 | 78 |
| TVSS (g L^{-1}) | 32.66 ± 11.35 | 17.42 ± 2.55 |
| TVSS/TVS (%) | 87 | 94 |
| TKN (g L^{-1}) | 1.10 ± 0.27 | 1.45 ± 0.47 |
| $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (g L^{-1}) | 0.20 ± 0.05 | 0.36 ± 0.07 |
| TOC (g L^{-1}) | 21.08 ± 4.94 | 10.74 ± 1.45 |
| TP (g L^{-1}) | 0.26 ± 0.09 | 0.35 ± 0.15 |
| C/N | 18 | 7 |

TCOD – total chemical oxygen demand; SCOD – soluble chemical oxygen demand; EC – electrical conductivity; TS – total solids; TVS – total volatile solids; TVSS – total volatile suspended solids; TKN – total Kjeldahl nitrogen; N – NH_4^+ - ammonium nitrogen; TOC – total organic carbon; TP – total phosphorus; C/N – carbon/nitrogen ratio; n – number of samples analyzed

Table 2 – Effect of the mechanical pre-treatment on feeding mixtures

| Untreated Feeding Mixtures | | Treated Feeding Mixtures | |
|----------------------------|-----------|--------------------------|---------------|
| | SCOD/TCOD | SCOD/TCOD | Increment (%) |
| T0 | 0.15 | 0.19 | 27 |
| T1 | 0.13 | 0.16 | 23 |
| T2 | 0.11 | 0.14 | 27 |
| T3 | 0.08 | 0.11 | 38 |

TCOD – total chemical oxygen demand; SCOD – soluble chemical oxygen demand

Table 3 - Feeding mixtures and digestates characterization

| | T0 (100:0, v/v) (n=2) | | T1 (80:20, v/v) (n=2) | | T2 (60:40, v/v) (n=2) | | T3 (40:60, v/v) (n=2) | |
|--|--------------------------|------------|--------------------------|-------------|--------------------------|------------|--------------------------|-------------|
| | Influent | Digestate | Influent | Digestate | Influent | Digestate | Influent | Digestate |
| pH | 5.3 ± 0.3 | 7.1 ± 0.3 | 5.4 ± 0.1 | 7.2 ± 0.1 | 5.5 ± 0.0 | 7.3 ± 0.0 | 5.8 ± 0.2 | 7.15 ± 0.0 |
| EC (mS cm⁻¹) | 17.1 ± 4.5 | 14.4 ± 0.1 | 16.9 ± 1.2 | 13.8 ± 0.3 | 15.0 ± 1.0 | 13.4 ± 0.3 | 14.2 ± 0.2 | 12.8 ± 0.2 |
| TS (g L⁻¹) | 32.8 ± 3.0 | 20.4 ± 7.1 | 34.4 ± 0.4 | 25.6 ± 1.9 | 33.5 ± 1.6 | 25.0 ± 2.0 | 32.4 ± 0.0 | 26.2 ± 0.0 |
| TVS (g L⁻¹) | 22.4 ± 4.2 | 9.5 ± 1.8 | 25.2 ± 0.8 | 11.60 ± 1.2 | 22.5 ± 1.2 | 12.8 ± 2.1 | 24.7 ± 0.1 | 14.9 ± 0.0 |
| TVS/TS (%) | 68.3 ± 0.1 | 46.6 ± 0.0 | 73.2 ± 0.0 | 68.0 ± 0.3 | 67.2 ± 0.0 | 51.2 ± 0.0 | 76.2 ± 0.0 | 56.9 ± 0.0 |
| TVSS (g L⁻¹) | 18.9 ± 5.2 | 7.6 ± 0.1 | 21.2 ± 0.4 | 8.3 ± 0.8 | 18.9 ± 0.2 | 10.0 ± 1.5 | 22.9 ± 0.0 | 12.8 ± 0.01 |
| TCOD (g L⁻¹) | 37.5 ± 3.3 | 18.0 ± 0.3 | 39.2 ± 1.0 | 21.0 ± 4.4 | 38.1 ± 1.2 | 20.8 ± 7.6 | 40.2 ± 0.1 | 22.6 ± 0.0 |
| SCOD (g L⁻¹) | 2.6 ± 0.1 | 3.0 ± 0.9 | 3.1 ± 1.2 | 5.3 ± 1.1 | 2.8 ± 1.0 | 3.6 ± 0.9 | 4.4 ± 0.10 | 3.5 ± 0.0 |
| TKN (g L⁻¹) | 0.8 ± 0.1 | 0.6 ± 0.2 | 1.1 ± 0.2 | 1.1 ± 0.2 | 0.9 ± 0.0 | 0.9 ± 0.0 | 1.6 ± 0.10 | 1.5 ± 0.0 |
| NH₄⁺-N (g L⁻¹) | 0.2 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | 0.5 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | 0.5 ± 0.0 | 0.3 ± 0.1 | 0.6 ± 0.0 |
| TOC (g L⁻¹) | 13.1 ± 2.4 | 5.5 ± 0.0 | 13.8 ± 0.5 | 6.73 ± 0.9 | 13.1 ± 1.1 | 7.4 ± 1.2 | 14.3 ± 0.0 | 8.6 ± 0.0 |
| C/N | 17 | 9 | 15 | 7 | 14 | 8 | 9 | 6 |
| TP (g L⁻¹) | 0.2 ± 0.0 | 0.1 ± 0.0 | 0.3 ± 0.1 | 0.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.01 | 0.3 ± 0.0 | 0.5 ± 0.0 | 0.5 ± 0.0 |

TCOD – total chemical oxygen demand; SCOD – soluble chemical oxygen demand; EC – electrical conductivity; VS – volatile solids; TKN- total Kjeldahl nitrogen; TP – total phosphorus; TOC – total organic carbon; C/N – carbon/nitrogen ratio; n – number of analysed samples

Table 4 - Operating and process performance obtained from Lab-scale trials

| Trial | T0 | T1 | T2 | T3 |
|---|----------|----------|----------|----------|
| T, °C | 36 ± 0.5 | 35 ± 0.5 | 36 ± 0.5 | 36 ± 0.5 |
| Feed Ratio (PS:WAS, v/v) | 100:0 | 80:20 | 60:40 | 40:60 |
| HRT, days | 15 | 15 | 15 | 15 |
| GPR, NmL L ⁻¹ day ⁻¹ | 794 | 758 | 687 | 579 |
| Biogas quality (% CH ₄) | 70 | 67 | 69 | 62 |
| SGP _{Methane} , NmL gTVS ⁻¹ _{FEED} | 418 | 389 | 355 | 246 |
| SGP _{Methane} , N mL gTCOD ⁻¹ _{FEED} | 250 | 215 | 210 | 164 |
| SGP _{Methane} , N mL gTVSS ⁻¹ _{FEED} | 496 | 462 | 422 | 265 |
| TVS reduction, % | 58 | 54 | 43 | 40 |
| TCOD reduction, % | 52 | 48 | 45 | 44 |
| TVSS reduction, % | 60 | 59 | 47 | 44 |
| SELR | 0.343 | 0.329 | 0.264 | 0.218 |

Capítulo 6: Conclusão e perspectivas para trabalho futuro

Durante a realização da presente dissertação, os resultados obtidos validam o papel relevante do processo de digestão anaeróbia (DA) quer na estabilização das lamas quer na recuperação de energia, contribuindo para uma maior eficiência do processo global de tratamento das ETAR.

A integração de um pré-tratamento mecânico na preparação das misturas de alimentação teve como resultado um aumento da razão de solubilização (CQO_S/CQO_T) entre os 23% e os 38%, indiciando um aumento de biodegradabilidade dos fluxos de alimentação. Simultaneamente, o pH sofreu um aumento entre os 0,5 e os 0,7, melhorando as condições operacionais do processo de digestão anaeróbia. A sinergia destes dois efeitos está associada a uma maior taxa de produção de metano. Os ensaios experimentais foram realizados em regime mesofílico num reator contínuo de mistura completa (CSTR), tendo sido estabelecidos os parâmetros da carga orgânica na alimentação ($OLR = 1,62 \pm 0,06 \text{ Kg SVT m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) e o tempo de retenção hidráulico ($HRT=15$ dias). Este estudo incidiu nas diferentes proporções de lamas primárias (LP) e de lamas ativadas (LA) utilizadas nas misturas de alimentação do processo de DA, concluindo-se que à medida que a percentagem de LP utilizada nas misturas aumenta, mais eficiente é o processo, resultando numa maior produção de metano por m^3 de lama alimentada entre os 19 e 37%. Simultaneamente, relacionando este aumento da produção de metano com o seu poder calorífico inferior ($10,5 \text{ kWh m}^3_{\text{CH}_4}$), obteve-se um aumento entre os 32 a 55% no potencial energético contido em cada mistura de alimentação, considerando o ensaio T3 como o cenário de referência.

Comparando os quatro ensaios desenvolvidos ao longo do período experimental, podemos concluir que os objetivos propostos foram alcançados, podendo os resultados serem utilizados como uma ferramenta de apoio à decisão na gestão das lamas. No entanto, os trabalhos de investigação com o objetivo de alcançar uma maior eficiência energética através de bioconversão de metano em energia devem ser aprofundados e adaptados às condições utilizadas nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

Como estudos futuros nesta área, tendo como base os resultados promissores obtidos nesta dissertação e com o objetivo de minimizar os consumos energéticos no funcionamento numa ETAR, são sugeridas as seguintes propostas:

- Replicação das diferentes misturas de alimentação à escala real em ETAR com fluxogramas de tratamento semelhantes ao estudo de caso do Seixal;
- Estudar a influência da sazonalidade no tratamento das águas residuais e na bio-conversão das lamas em biogás;
- Avaliar o potencial energético residual contido no efluente da digestão anaeróbia (digerido) e alternativas de recuperação quer de energia quer de nutrientes;
- Estudo da eficiência de conversão do biogás em energia elétrica/térmica, através da otimização da tecnologia de co-geração;
- Os resultados obtidos na presente dissertação, sugerem que uma maior percentagem de LP nos fluxos de alimentação produz uma maior quantidade de biogás. Convém realçar a

importância de desenvolver estudos que correlacionem o aumento do TRS e a diminuição do tempo de arejamento no reator aeróbio com a produção de lamas ativadas, não comprometendo a qualidade do efluente final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al Seadi, T., Drosch, B., Fuchs, W., Rutz, D., Janssen, R. (2013) Biogas digestate quality and utilization, The Biogas Handbook – science , production and application, Woodhead Publishing Limited, pp 267-301, UK.

Al Seadi, T. & Lukehurst, C. (2012) Quality management of digestate from biogas plants, IEA Bioenergy, Task 37. Disponível em: http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/digestate_quality_web_new.pdf

Al Seadi, T. & Møller, H. B., Separation of slurry – a potential option for the animal production sector, Proceedings of International Biogas Workshop - The Future of Biogas in Europe I, 2 a 4 de Outubro de 2003, pp 59-66 Esbjerg, (Denmark). Disponível em: http://vbn.aau.dk/files/32974713/Probiogas_II_2003.pdf

Andreoli, C. V., Von Sperling, M., Fernandes, F. (2001) Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Lodo de esgoto: tratamento e disposição final, Ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA-UFMG, Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, pp 483, Belo Horizonte.

Andreoli, C.V., Lara, A.I., Lopes, D. D., Morita, D.M., Pegorini, E.S., Fernandes, F., Santos, H. F., Pinto, M. A. T., Sperling, M. V., Ludovice, M., Gonçalves, R.F., Silva, S. M. C. P., Soccol, V.T. (2008) Volume 6: Sludge Treatment and Disposal, Biological Wastewater Treatment Series, IWAP Publishing, pp 241.

APHA (2012) Standard methods for the examination of water and wastewater. 22^o Edition, American Public Health Association, Washington DC.

Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., Dewil, R. (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in Energy and Combustion Science 34 (6): 755-781. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002

Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., (2002) IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. Anaerobic Digestion Model No.1., IWA Publishing, London, (England). Disponível em: [http://www.researchgate.net/publication/11198259_The_IWA_Anaerobic_Digestion_Model_No_1_\(ADM1\)](http://www.researchgate.net/publication/11198259_The_IWA_Anaerobic_Digestion_Model_No_1_(ADM1))

Buswell, A. M. & Hatfield, W. D. (1936) Anaerobic fermentations. Ill State Wat Survey Bull 32: 51-59 pp, USA.

Cano, R.; Pérez-Elvira, S.I.; Fdz-Polanco, F. (2015) Energy feasibility study of sludge pretreatments: a review. Applied Energy 149: 176-185. DOI:10.1016/j.apenergy.2015.03.132

Deublein, D. & Steinhauser, A., (2008) Biogas from Waste and Renewable Resources. Wiley-VCH, Weinheim (Alemanha). Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527621705.fmatter/pdf>

Directiva 2012/27/UE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 25 de Outubro. (2012) Jornal Oficial da União Europeia, L 315. Disponível em: https://www.portugal2020.pt/Portal2020/Media/Default/Docs/Legislacao/Nacional/DiretivaPE2012_27.pdf

EC - European Commission, Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources (91/676/EEC). Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0676&from=EN>

EC - European Commission, Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land (2010) Final Report (DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r), pp 158. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/part_ii_report.pdf

EPA – Environmental Protection Agency (2004), Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems, 832-R-04-001, US. Disponível em: http://water.epa.gov/aboutow/owm/upload/2005_08_19_primer.pdf

Fernandez, J., Perez, M., Romero, L.I., (2008) Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Bioresour Technol*; 99 (14): 6075–80 doi:10.1016/j.biortech.2007.12.048

Fernández-Rodríguez, J., Pérez, M., Romero, L. I., (2013) Comparison of mesophilic and thermophilic dry anaerobic digestion of OFMSW: kinetic analysis. *Chem Eng J*;232:59–64 DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.066

Foladori, P., Andreottola, G. & Ziglio, G. (2010). Sludge reduction technologies in wastewater treatment plants. University of Trento, Italy. IWA Publishing. 361 pp.

Garrido-Baserba, M., Molinos-Senante, M., Abelleira-Pereira, J.M., Fdez-Güelfo, A., Poch, M., Hernández-Sancho, F. (2014) Selecting sewage sludge treatment alternatives in modern wastewater treatment plants using environmental decision support systems. *Journal Of Cleaner Production*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.021

Gerardi, M. H. (2003) The microbiology of anaerobic digesters. 1st ed. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, USA, pp 177.

Halim, D. (2012) Energy Recovery in Wastewater Treatment. Report City College of New York. Department of Civil Engineering, pp 19.

He, C., Zhao, Y., Huang, Q., Zhang, Q., Zhang, D. (2015) Alternative future analysis for assessing the potential impact of climate change on urban landscape dynamics. *Science of the Total Environment* 532 (2015) 48–60. Doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.103

Henze, M., Comeau, Y. (2008) Volume 1: Wastewater Characterization, in *Biological Wastewater Treatment: Principals, Modelling and Design*, IWAP Publishing, pp 33-52.

- Hwang, M. H., Jang, N. J., Hyum, S. H., Kim, I.S. (2004) Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH J Biotechnol, 111(3):297–309. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2004.04.024
- Peeters, J., Vicevic, G., Koops, H. (2014) The Role of Innovative Technologies in Achieving Energy Neutral Wastewater Treatment, no. 1.
- Kallio, M. (2010) Biogas & Biomethane, Status report of Finland, VTT Report of Agri for energy 2, Jyväskylä, IEE/08/600/SI2.528577.
- Kaparaju, P. & Rintala, P. (2013) Generation of heat and power from biogas for stationary applications: boilers, gas engines and turbines, combined heat and power (CHP) plants and fuel cells, The Biogas Handbook – science, production and application, Woodhead Publishing Limited, pp 404-427, UK.
- Khiewwijit, R.; Temmink, H.; Rijnaarts, H. (2015) Energy and nutrient recovery for municipal wastewater treatment: How to design a feasible plant layout. Environmental Modelling & Software 68: 156-165. doi:10.1016/j.envsoft.2015.02.011
- Kiely, G. (2007) Environmental Engineering. McGraw-Hill, Paperback, 890 pp.
- Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W., 2003, Effects of various pre treatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. J Biosci Bioeng; 95(3):271–5. DOI: 10.1016/S1389-1723(03)80028-2
- Kothari, R., Pandey, A.K., Kumar, S., Tyagi, V.V., Tyagi, S.K. 2014) Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 39 pp, pp 174- 195.
- Lee, D. H., Behera, S. K., Kim, J., Park, H. S. (2009) Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. Waste Manage, 29:876–82. doi: 10.1016/j.wasman.2008.06.033
- Levy, J., 1999. Novas tecnologias para o tratamento das águas residuais, ECOserviços. Disponível em : http://www.ecoservicos.pt/index_htm_files/Novas_tecnologia_tratamento_aguas_residuais.pdf.
- Liu, D. H. F. & Lipták, B. G., 2000, Wastewater Treatment, New York, CRC Press LLC, 457 pp.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Dunlap, P. V., Clark, D.P. (2009) Brock biology of micro- organisms. 12th ed. Benjamin-Cummings, San Francisco (USA).
- Menendez, M., Black, P.E. (2010) How we use energy at wastewater plants and how we can use less, NC AWWA-WEA 90th Annual Conference.
- Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill, pp 1819, Boston (USA).

Murphy, J. D. & Thamsiririj, T. (2013) Fundamental science and engineering of anaerobic digestion process for biogas production, The Biogas Handbook – science , production and application, Woodhead Publishing Limited, pp 302-326, UK.

Murphy, J.D., Braun, R., Weiland, P. and Wellinger, A. (2011) Biogas from Crop Digestion, IEA Bioenergy Task 37. Disponível em: http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/Update_Energy_crop_2011.pdf

NACWA: National Association of Clean Water Agencies, 2010. Renewable energy resources: banking on biosolids. Disponível em: <http://www.cityofpaloalto.org/civicax/filebank/documents/23065/>

Neyens, E., Baeyens, J., Dewil, R., De heyder, B. (2004) Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. J. Hazard. Mater 106 (2_3), 83 - 92. doi:10.1016/j.jhazmat.2003.11.014

Olsson, G., Carlsson, B., Comas, J., Copp, J., Gernaey, K.V., Ingildsen, P., Jeppsson, U., Kim, C., Rieger, L., Rodríguez-Roda, I., Steyer, J.-P., Takacs, I., Vanrolleghem, P.A., Vargas Casillas, A., Yuan, Z., Åmand, L. (2013). Instrumentation, Control and Automation in Wastewater - from London 1973 to Narbonne 2013 (ICA), pp 16, France. Disponível em: <http://modeleau.fsg.ulaval.ca/fileadmin/modeleau/documents/Publications/pvr1102.pdf>

Panter, K. & Nilsen, P. J. (2011) Old dog performs new tricks – an update on Chertsey – The role of enhanced steam explosion in a thermal hydrolysis plant. 16th European Biosolids and Organic Resources Conference, Leeds (UK).

Petersson, A. (2013) Biogas cleaning, The Biogas Handbook – science, production and application, Woodhead Publishing Limited, pp 302-326, UK.

Petersson, A. and Wellinger, A. (2009) Biogas upgrading technologies–developments and innovations, IEA Bioenergy Task 37'. Disponível em: http://www.iea-biogas.net/_download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf.

Rigby, H. and Smith, S. R. (2011) New markets for digestate from anaerobic digestion. Waste & Resources Action Programme. Disponível em: http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/New_Markets_for_AD_WRAP_format_Final_v2.c6779ccd.11341.pdf

Rosso, D. & Stenstrom, M. K. (2007) The carbon-sequestration potential of municipal wastewater treatment. Chemosphere 70 (8), 1468-1475. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.057

SIMARSUL (2014) Folheto da Estação de Tratamento de Água residual (ETAR) do Seixal. Disponível em: http://www.simarsul.pt/Document/Folheto_ETAR_Seixal_final_AO.pdf

- Spelter, H., Winandy, J. E., Zauche, T. (2008) Anaerobically digested bovine biofiber as source of fiber for particleboard manufacturing, *BioResources*, 3, 4, 1256– 1266.
- Tarrason, D., Ojeda, G., Ortiz, O. & Alcaniz, J.M. (2010) Effects of ~ different types of sludge on soil microbial properties: a field experiment on degraded Mediterranean soils. *Pedosphere*, 20, 681–691.
- Topare, N. S., Attar, S.J., Manfe, Mosleh M. (2011) Sewage / Wastewater Treatment Technologies: A Review. *Sci. Revs. Chem. Commun.* :1 (1), pp. 18-24.
- Turovskiy, I. S., Mathai, K. (2006) *Wastewater Sludge Processing*, Wiley & Sons, pp 354, New Jersey (USA).
- Uggetti, E., Ferrer, I., Nielsen, S., Arias, C., Brix, H., Garcia, J. (2012). Characteristics of biosolids from sludge treatment wetlands for agricultural reuse. *Ecological Engineering* 40, 210e216.
- Vigneswaran, S. & Kandasamy, J. (2012) *Sludge Treatment Technologies, Water and Wastewater Treatment Technologies*, UNESCO-EOLSS (Encyclopedia of Life Support Systems), pp 6, Paris (France).
- WEF - World Economic Forum e Annual Report 1998/1999, pp 28. Disponível em: http://www.weforum.org/pdf/AnnualReport/annual_report_98_99.pdf
- Winandy, J. & Cai, Z. (2008) Use of ADBF for fiberboard, *BioResources*, 3, 4, 1244–1255.
- Yuan, X., Shi, X., Zeng, S., Wei, Y. (2010) Activated carbons prepared from biogas residue: characterization and methylene blue adsorption capacity, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 3, 361–366. DOI: 10.1002/jctb.2524
- Zhang, Z., Velly , M., Rhind, S., Kyle, C., Hough, R., Duff, E., McKenzie, C. (2015) A study on temporal trends and estimates of fate of Bisphenol A in agricultural soils after sewage sludge amendment. *Science of the Total Environment* 515–516 (2015) 1–11